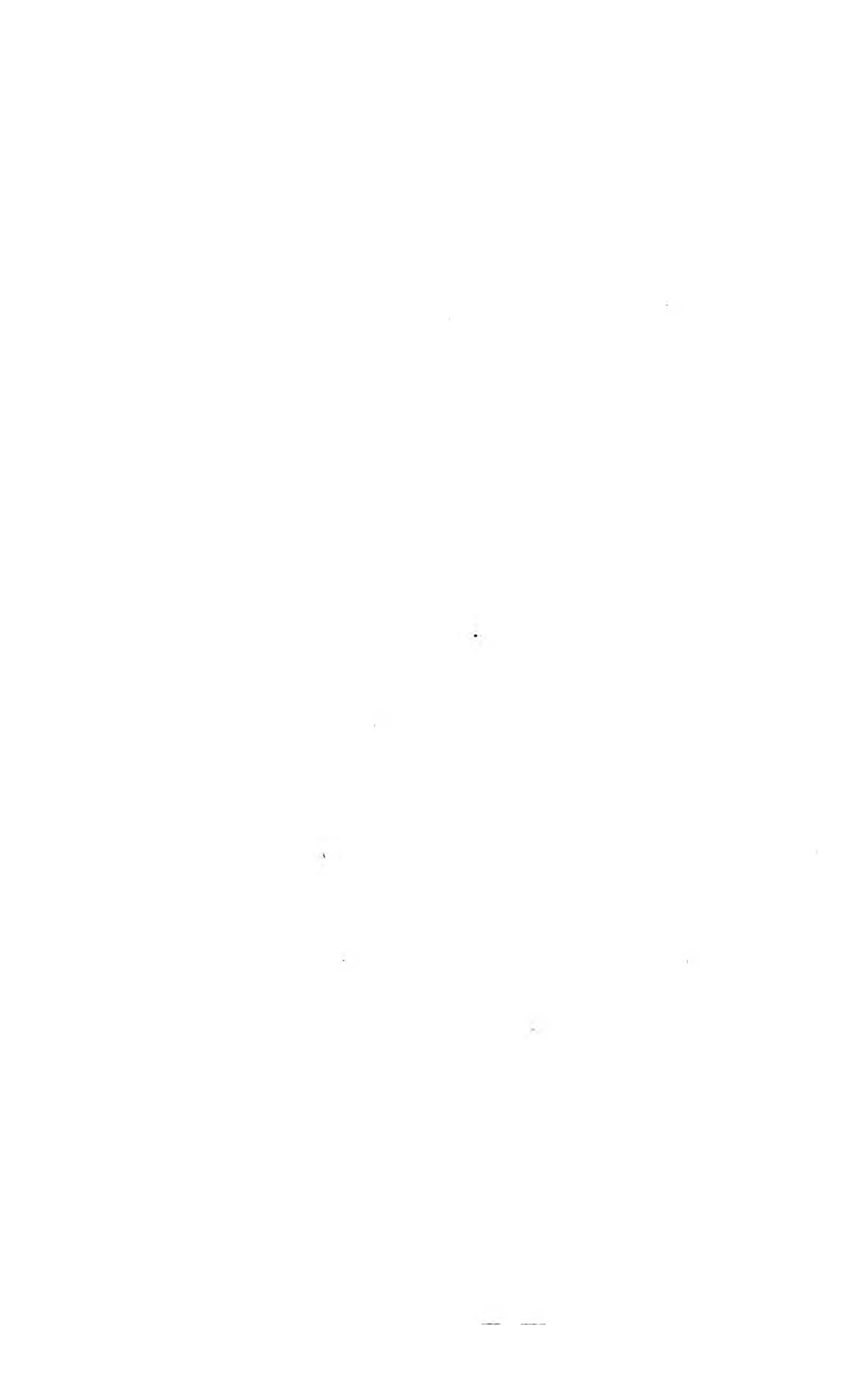






ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 238.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1900.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Ueber eine Doppelverbindung des Silberfluorids mit Fluorammon.

Von Dr. B. Grützner.

(Eingegangen den 21. XI. 1899.)

Die ersten Angaben über Doppelsalze der Fluoride rühren von Berzelius her, der in seinem Lehrbuche eine Anzahl ihm bekannter oder von ihm selbst dargestellter Verbindungen anführt. Die Kenntnis der Doppelfluoride wurde später von Flückiger, Marignac, Nicklès und Wagner erweitert. Die beschriebenen Salze sind zumeist Fluorverbindungen der Schwermetalle mit Alkalifluorid oder Ammoniumfluorid. Zur Darstellung der Ammoniumsalze wurde nur in zwei Fällen, bei Zinkammonfluorid und Ammoniumaluminiumfluorid die Einwirkung von Metallhydroxyd auf Fluorammonium benützt; alle anderen Doppelfluoride waren auf anderem Wege erhalten worden. In einer ausführlichen Arbeit über Doppelfluoride hat kürzlich Hans von Helmolt[1]) das Verhalten der Metallhydroxyde gegen Fluorammon studiert und verschiedene bisher noch nicht näher beschriebene Verbindungen auf ihre Zusammensetzung geprüft, sowie eine Reihe neuer, analoger Salze dargestellt und analysiert. Die Versuche von Helmolt's ein Silberammoniumfluorid darzustellen waren insofern resultatlos, als es ihm nicht glückte, diese Verbindung zu isolieren und ihre Formel festzusetzen. von Helmolt löste frisch gefälltes Silberoxyd in erwärmter Fluorammonflüssigkeit; beim Konzentrieren schied sich etwas Oxyd wieder aus, welches abfiltriert wurde. Die sehr konzentrierte, etwas dunkel aussehende Lösung wurde erkalten gelassen, worauf sie zu einem Krystallbrei erstarrte, der das Aussehen von krystallisiertem Fluorammon hatte. Mit Alkohol von 90% behandelt, schieden sich kleine, silberglänzende Nädelchen aus der Masse ab, die jedoch niemals isoliert werden konnten, weil sie ungefähr dieselbe Löslichkeit hatten, wie das überschüssige Fluorammon. Bei Zusatz von etwas Wasser lösten sich daher sowohl die Fluorammonkrystalle, als auch die Nadeln.

[1]) Zeitsch. f. anorg. Ch. 1893, Seite 115 u. f.

Bei einem zweiten Versuch wurde die konzentrierte Fluorammonlösung, die viel Silberoxyd gelöst enthielt, durch öfteres Filtrieren von dem auskrystallisierten Ammoniumfluorid befreit. Es blieb schliesslich eine sehr silberreiche Flüssigkeit, aus der aber weder durch Alkohol, noch durch langsames Verdunstenlassen ein Doppelsalz erhalten werden konnte.

Ich habe die Versuche von Helmolt's wiederholt. Es gelang mir durch einige Aenderungen der Darstellungsweise ein Silberammonfluorid in krystallisiertem Zustande zu isolieren und die Formel festzusetzen.

Zur Darstellung benützte ich das im Handel erhältliche körnig-krystallinische Fluorammonium. In eine kalt bereitete höchst konzentrierte wässerige Lösung dieses Salzes wurde frisch gefälltes, mit chlorfreier Natronlauge dargestelltes, feuchtes Silberoxyd eingetragen, bis nach kurzem Digerieren bei gewöhnlicher Temperatur etwas Silberoxyd ungelöst blieb. Es lösten sich ganz beträchliche Mengen und zwar ohne Ammoniak-Entwickelung auf. Nun wurde schnell mittels Saugpumpe filtriert und ein Teil des wasserhellen, klaren Filtrates in Eis, der andere Teil in einer Platinschale im Chlorcalcium-Exsiccator vor Licht geschützt beiseite gestellt. Nach einigen Tagen hatten sich in der Platinschale kleine Kryställchen abgesetzt, die aber mit einem schwarzen, pulverförmigen Bodensatz vermischt waren. Es gelang wohl durch Abschlemmen mit der Mutterlauge die Kryställchen für sich zu erhalten, doch war die Ausbeute so gering, dass von einer quantitativen Analyse abgesehen werden musste. Etwas reichlicher fiel die Ausscheidung der krystallisierten Verbindung durch Abkühlung aus. Bei verwendung von annähernd 50 g Silberoxyd konnten fast 2 g reine Substanz erhalten werden. Die abgeschiedenen rein weissen, nadelförmigen Kryställchen wurden mittels Saugpumpe abfiltriert, einmal mit abgekühltem destillierten Wasser auf dem Nutschfilter sorgfältig abgespült und vor Licht geschützt zwischen Fliesspapier getrocknet. Die lufttrockenen Kryställchen waren nicht hygroskopisch, hatten einen Anflug von grauer Farbe und lösten sich in Wasser und Alkohol gleich leicht mit neutraler Reaktion auf. Dass die Verbindung nicht aus Silberfluorid bestehen konnte, ergiebt sich schon daraus, dass Silberfluorid in krystallisierter Form nur schwierig darstellbar und zerfliesslich ist. Die qualitative Prüfung ergab als Bestandteile Silber, Fluor und Ammoniak.

Analyse. Silber wurde in der üblichen Weise als Chlorsilber bestimmt; Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge, Auffangen des NH_3 in N. Salzsäure und Zurücktitrieren des Ueberschusses mit N. Kalilauge unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator; Fluor durch Fällen mit Calcium-

nitrat in neutraler Lösung als Calciumfluorid, Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser, Trocknen und Glühen. Eine direkte Wasserbestimmung war wegen der Dissoziation des Ammoniumfluorids in der Hitze nicht angängig. Der Wassergehalt musste daher aus der Differenz berechnet werden.

0,5554 g Substanz gab 0,3720 g AgCl = 0,27990 g Ag = 50,39 % Ag

0,4360 „ „ „ 0,2922 „ AgCl = 0,21991 „ Ag = 50,43 % Ag

0,5681 „ „ „ 0,3104 „ CaF_2 = 0,15122 „ F = 26,60 % F

0,5554 „ „ braucht. 5,15 cc. N. HCl = 0,08755 „ NH_3 = 15,76 % NH_3 = 16,68 % NH_4

Wasser (aus der Differenz) = 6,31 %.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass Ag : NH_3 : F in einem Verhältnis steht wie 0,466 : 0,927 : 1,400 oder wie 1 Ag : 2 NH_3 : 3 F.

Für ein Dopdelfluorid von der Zusammensetzung 2 NH_4F + AgF + H_2O berechnet sich:

49,31 % Ag, 26,02 % F, 16,43 % NH_4, 8,21 % H_2O,

gefunden: i. M. 50,41 % Ag, 26,60 % F, 16,68 % NH_4, 6,31 % H_2O.

Weit besser stimmen die gefundenen Analysenzahlen, wenn man sie auf wasserfreie Substanz umrechnet. Es ergiebt sich dann:

gef. 53,85 % Ag, 17,80 % NH_4, 28,39 % F,

berechnet für $AgF(NH_4F)_2$: 53,73 % Ag, 17,90 % NH_4, 28,35 % F.

Die untersuchte Verbindung ist demnach ein Silberammoniumfluorid, dadurch entstanden, dass sich 2 Mol. NH_4F mit einer Molekel Silberfluorid (AgF + H_2O) zu einer krystallisierten Doppelverbindung vereinigt haben. Ihr kommt die Formel zu: 2 NH_4F + AgF + H_2O. Das Analysenmaterial hatte bereits etwas Krystallwasser verloren.

Die Eigenschaft des Silberchlorids in konzentrierten Lösungen des Ammoniumchlorids etwas löslich zu sein, findet sich analog in erhöhtem Maſse beim Silberfluorid, das mit grosser Leichtigkeit in Ammoniumfluorid sich zu obiger Verbindung auflöst.

Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniumfluorid werde ich demnächst berichten.

Mittheilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ueber alkylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen.

Von J. Troeger und O. Linde.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen den 28. XI. 1899.)

Wie zuerst von Henry How[1]) nachgewiesen ist, lassen sich die thioschwefelsauren Salze organischer Basen darstellen, indem man entweder die Lösungen der Basen mit etwas Weingeist und Schwefelammon an der Luft einige Stunden bis einige Tage stehen lässt, oder Natriumthiosulfat mit den Salzen der organischen Basen umsetzt. Es sind auf diese Weise eine ganze Reihe von gut krystallisierenden Salzen erhalten worden. In der Litteratur finden wir derartige Salze vom Chinin, Cinchonin, Conchinin, Cinchonidin, Paricin, Strychnin, Brucin, Morphin, Codeïn, Thebaïn aufgeführt. Mit Untersuchungen über das Berberin beschäftigt, haben wir auch das thiosulfonsaure Salz des Berberins dargestellt, das auf Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer Lösung von salzsaurem Berberin als gelber Niederschlag ausfällt und durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht gereinigt werden kann. Da, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto durch eine Reihe von Untersuchungen gezeigt hat, vollkommene Analogie zwischen den Thiosulfaten einerseits und den alkylthiosulfonsauren Salzen anderseits besteht, so lag es nahe, dass durch Umsetzung der Salze von organischen Basen mit alkylthiosulfonsaurem Salze sich in analoger Weise alkylthiosulfonsaure Salze der organischen Basen bilden würden. Wir haben zu diesem Zwecke Benzol-, p-Toluol-, α-Naphtyl- und β-Naphtylthiosulfonsaure Salze mit den Salzen von organischen Basen umgesetzt und sind hierbei zu prächtig krystallisierenden, meist sehr schwer löslichen Salzen gelangt. In den meisten Fällen konnten wir durch Umsetzung der Komponenten direkt die Salze in Krystallen rein erhalten, in einigen Fällen wurden sie durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Da das β-naphtalinthiosulfonsaure Berberin beim Zusammenfügen der Komponenten quantitativ ausfällt, so haben wir auch, indem wir von der Umsetzung des naphtylthiosulfonsauren Salzes mit Jod Gebrauch machten, eine quantitative titrimetrische Be-

[1]) Chem. Zentralbl. 1855, 93.

stimmung des Berberins ausgeführt, die, soweit die Versuche vorliegen, recht zufriedenstellende Resultate lieferte. Ob sich diese Eigenschaft auch weiterhin auf andere Alkaloide übertragen lassen wird, vermögen wir noch nicht zu entscheiden, da ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung von uns noch nicht ausgeführt sind. Soweit die Untersuchungen bis jetzt vorliegen, ist allerdings anzunehmen, dass nicht in allen Fällen die Bildung der thiosulfonsauren Salze quantitativ verlaufen wird.

p-Toluolthiosulfonsaures Berberin, $C_{27}H_{25}NS_2O_6 + H_2O = C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_7H_7SO_2SH + H_2O$. Fügt man zu einer Lösung von Berberinhydrochlorid eine wässrige Lösung von p-Toluolthiosulfonsaurem Kalium, so erhält man einen chromgelben Niederschlag, der beim Abfiltrieren ein vollständig farbloses Filtrat liefert, in dem, sofern das thiosulfonsaure Salz im Ueberschuss angewendet wurde, kein Berberin, wohl aber thiosulfonsaures Kalium sich nachweisen lässt. Durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser wurde das Salz gereinigt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in schönen Krystallen ab. Aus wässriger Lösung findet die Abscheidung des Salzes nicht quantitativ statt, ein Beweis, dass eine quantitative Umsetzung der Komponenten nur dann stattfindet, wenn das thiosulfonsaure Salz im Ueberschuss angewendet wird.

Nachstehende Analysen bestätigen die obige Zusammensetzung.

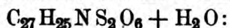
I. 0,5418 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0182 g Wasser, entsprechend **3,36** % H_2O.

II. 0,1092 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,0971 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01334 g S = **12,21** % S.

III. 0,1510 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,3455 g CO_2, entsprechend 0,0942 g C = **62,38** % C und 0,0671 g H_2O, entsprechend 0,0745 g H = **4,93** % H.

IV. 0,2660 g der lufttrockenen Substanz gaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21,5° und 760 mm Druck, entsprechend **2,9** % N.

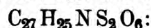
Berechnet auf die Formel



$C_{27}H_{25}NS_2O_6 + H_2O$:

Berechnet	Gefunden:
$H_2O = 3,33$ %	$H_2O = 3,36$ %
N = 2,58 „	N = 2,9 „

Berechnet auf die Formel



$C_{27}H_{25}NS_2O_6$:

Berechnet	Gefunden: III.	Gefunden: II.
C_{27} = 324 = 61,95 %	62,38 %	—
H_{25} = 25 = 4,78 „	4,93 „	—
N = 14 = 2,68 „	—	—
S_2 = 64 = 12,23 „	—	12,21 %
O_6 = 96 = 18,39 „	—	—
523 = 100,03 %		

β-Naphtalinthiosulfonsaures Berberin, $C_{30}H_{25}NS_2O_6 = C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_{10}H_7SO_2SH$. Das Salz fällt quantitativ aus, wenn man eine Lösung von überschüssigem naphtalinthiosulfonsauren Salz zu einer Lösung von Berberinhydrochlorid fügt. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung, allerdings nicht quantitativ, in Form von Krystallnadeln ab.

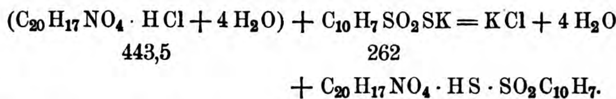
Nachstehende Analyse bestätigt die obige Zusammensetzung.

0,1578 g Substanz gaben 0,1261 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01732 g S = 10,97 % S.

Die Formel $C_{30}H_{25}NS_2O_6$ verlangt:	Gefunden:
11,45 % S	10,97 % S.

Wie wir oben schon erwähnt, haben wir die Umsetzung der thiosulfonsauren Salze mit Jod benutzt, um Berberin titrimetrisch zu bestimmen. Aus der grossen Versuchsreihe mag nur ein Beispiel herausgegriffen werden.

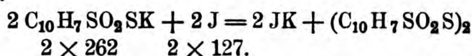
Angewandt wurde eine Lösung, die 1 g β-naphtalinthiosulfonsaures Kalium in 300 ccm Wasser gelöst enthielt. Diese Lösung wurde unter Zusatz von etwas Stärkelösung mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung titriert. 10 ccm Lösung des thiosulfonsauren Salzes verbrauchten bis zur eintretenden Bläuung 9,95 ccm $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung. (Die einzelnen Bestimmungen ergaben sehr übereinstimmende Resultate.) Von dieser Lösung des thiosulfonsauren Salzes, dessen Gehalt durch Titration ermittelt war, wurden 40 ccm zu 50 ccm einer Berberinsalzlösung gegeben, die 1 g salzsaures Berberin in 500 ccm Wasser enthält. Sofort nach Zusammenfügen der Lösungen entsteht ein gelber Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen wird. Das ablaufende Filtrat ist völlig farblos und klar und enthält das überschüssige angewandte thiosulfonsaure Salz, jedoch kein Berberin. Beim Zurücktitrieren des Thiosulfates waren 16,85 ccm Jodlösung, entsprechend 17,4 Thiosulfatlösung nötig. Es sind somit gebunden vom Berberin 40 — 17,4 = 22,6 ccm der Lösung des Thiosulfates. Die Umsetzung zwischen salzsaurem Berberin und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium verläuft aber gemäss nachstehender Gleichung.



$$\underset{443,5}{(C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 4\,H_2O)} + \underset{262}{C_{10}H_7SO_2SK} = KCl + 4\,H_2O + C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HS \cdot SO_2C_{10}H_7.$$

Hiernach sind 443,5 g Berberinhydrochlorid auf 262 g des Thiosulfates nötig oder 50 ccm der obigen Lösung, die 0,1 g salzsaures Berberin enthält, erfordert 0,0591 g β-naphtalinthiosulfonsaures Salz

Naphtalinthiosulfonsaures Salz und Jod reagieren aber gemäss der Gleichung.



$$2\,C_{10}H_7SO_2SK + 2\,J = 2\,JK + (C_{10}H_7SO_2S)_2$$
$$2 \times 262 \qquad 2 \times 127.$$

Es entspricht mithin, wie aus obiger Gleichung leicht abzuleiten, 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung = 0,00262 g β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium. Verbraucht sind zur Berberinfällung 22,6 ccm der obigen Thiosulfatlösung, entsprechend 22,49 ccm $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung. Es sind infolge dessen 22,49 × 0,00262 = **0,05895** g β-naphtalinthiosulfonsaures Kalium zur Fällung des Berberinsalzes verbraucht worden, während aus obiger Gleichung sich **0,0591** g berechnet.

Der vorliegende Versuch liefert ein recht zufriedenstellendes Ergebnis. Ob diese titrimetrische Bestimmungsmethode sich auch noch auf anderen Alkaloide übertragen lassen wird, sollen weitere Versuche noch entscheiden.

Benzolthiosulfonsaures Berberin entsteht, wenn man zu einer Lösung von salzsaurem Berberin eine Lösung von benzolthiosulfonsaurem Salz zufügt als eigelber Niederschlag, der aus Wasser, in dem er viel leichter löslich ist als das p-toluolthiosulfonsaure Berberin, in feinen Krystallnadeln erhalten wird.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Berberin. Analog den obigen Salzen dargestellt, bildet es eine gelbe Fällung. Lässt sich aus heissem Wasser, in dem es schwerer löslich als die Benzolverbindung, umkrystallisieren.

p-Toluolthiosulfonsaures Morphin. $C_{24}H_{27}NO_5S_2 = C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HS \cdot SO_2C_7H_7$. Entsteht aus p-Toluolthiosulfonsaurem Kalium und salzsaurem Morphin als weisse Fällung, die beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser feste kompakte Krystalle liefert.

Nachstehende Analyse bestätigt die angenommene Formel.

Analyse. 0,1616 g der getrockneten Substanz gaben 0,1585 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0221974 g S = **13,70** % S.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{27}NO_5S_2$:	Gefunden:
S = 13,53 %	S = 13,70 %.

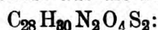
Benzolthiosulfonsaures Morphin scheint nur aus konc. Lösungen auszufallen. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit und scheidet ein Oel ab, das beim Stehen zu einer weissen Substanz erhärtet, während die wässrige Flüssigkeit glänzende Krystallnadeln abscheidet.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Morphin. Entsteht als ölige Fällung, die aus heissem Wasser anfangs auch wieder ölig sich ab-

scheidet, beim längeren Stehen aber ein weisses undurchsichtiges Pulver bildet.

p-Toluolthiosulfonsaures Strychnin, $C_{28}H_{30}N_2O_4S_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HS \cdot SO_2C_7H_7$. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet dasselbe glänzende Krystallblättchen.

Analyse. 0,1167 g der getrockneten Substanz gaben 0,1075 g $BaSO_4$, entsprechend 0,014764 g S = **12,6** % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
 $C_{28}H_{30}N_2O_4S_2$:	
S = 12,26 %	S = 12,6 %.

Wir haben auch andere Salze von organischen Aminen mit thiosulfonsauren Salzen umgesetzt, so z. B. Guanidinchlorhydrat, Anilinchlorhydrat, salzsaures Phenylhydrazin etc. und haben immer sehr gut krystallisierende Salze erhalten. Wir werden diese Untersuchungen auf weitere Alkaloide sowie organische Amine ausdehnen und bitten daher, uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der techn. Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ueber den Alkaloidgehalt javanischer Granatrinde.

Vor Kurzem hat E. Ewers[1]) eine Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der Granatrinde ausgearbeitet und an der Hand derselben Untersuchungen über den Gehalt der Rinde an Alkaloiden angestellt. Diese Untersuchungen bezogen sich nur auf Rinden südeuropäischen Ursprungs und ergaben, dass in diesen der Alkaloidgehalt ein ziemlich konstanter ist, — 0,5 bis 0,7 % beträgt. Wurzel und Stammrinden zeigten keinen wesentlichen Unterschied. Die diesbezüglichen abweichenden Angaben werden dadurch erklärt, dass die höheren Werte, welche sich in der Litteratur vorfinden, sich auf javanische Rinden beziehen, und dass die gefundenen niederen Werte bei der Untersuchung von Rinden von mehr oder weniger hohem Alter erhalten wurden. Es war uns damals nicht möglich, auch javanische Rinden in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Nachdem nun solche kürzlich durch Vermittelung des Herrn Apotheker Rathkamp in Batavia zugegangen sind, hat Herr E. Ewers auch über javanische Rinden Untersuchungen angestellt.

[1]) Diese Zeitschr. 1899, S. 49.

Der Gehalt an Alkaloid betrug in vier Bestimmmungen:

I.	II.	III.	IV.
0,97 %	0,92 %	0,98 %	0,95 %,

also nicht wesentlich mehr, als auch in frischer südfranzösischer Wurzelrinde gefunden ward. Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, dass neuerdings bei der Titration der Granatrindenalkaloide nicht mehr Methylorange, sondern nach E. Schmidt's Vorschlage eine ätherische Lösung von Jodeosin vorteilhaft Verwendung findet.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren.

Von G. Frerichs u. H. Beckurts.

(Eingegangen den 5. XII. 1899).

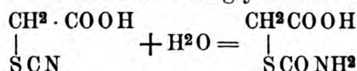
In der Litteratur finden sich die ersten Angaben über die Rhodanessigsäure bereits im Jahre 1865, wo Heintz[1]) durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloressigsäureäthylester eine Verbindung erhielt, welche er Sulfocyanessigsäureäther nannte, ohne weiter auf die Konstitution der eingetretenen Rhodangruppe einzugehen. Aus dem Ester erhielt Heintz auch eine Säure, welche er für die Sulfocyanessigsäure ansah. Diese war aber, wie später Claësson[2]) zeigte, keine einfache Rhodanessigsäure, sondern eine mit dieser isomere, ringförmige Verbindung, welche als Senfölessigsäure beschrieben wird. Claësson hat im Jahre 1878 die Versuche von Heintz wiederholt und sich näher mit dem Studium der Rhodanessigsäure und ihrer Derivate beschäftigt. Derselbe erhielt aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium die rhodanessigsauren Salze, aus welchen er die freie Säure durch Zersetzen mit Schwefelsäure in der Kälte und Ausschütteln mit Aether darstellte. Aus dem Aethylester stellte er ferner durch Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit das Rhodanacetamid dar.

Allen diesen Verbindungen schrieb Claësson die Formeln normaler Rhodanessigsäurederivate zu. Durch weitere Untersuchungen

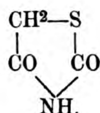
---

1) Liebig's Ann. 136, 223.
2) Berl. Berichte 10, 1349.

der freien Säure fand Claësson, dass dieselbe äusserst leicht Wasser aufnimmt und sich in die Carbaminthioglycolsäure:

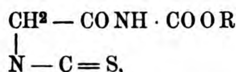


verwandelt. Die Carbaminthioglycolsäure nimmt beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren leicht noch weiter Wasser auf, spaltet Kohlendioxyd und Ammoniak ab und geht in die Thioglycolsäure: $CH^2SH . COOH$ über. Erhitzt man aber die Carbaminthioglycolsäure für sich oder mit rauchender Salzsäure, so spaltet sie wieder Wasser ab und verwandelt sich nicht etwa wieder in Rhodanessigsäure, sondern in die sog. Senfölessigsäure:

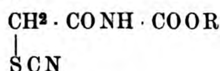


Nebenbei findet auch Bildung von Thioglycolsäure statt.

Wie Frerichs[1]) in der Arbeit über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe nachgewiesen hat, existieren Verbindungen, welche zwei isomeren Rhodanessigsäuren angehören und von einander sehr verschieden sind. Es sind das die Rhodanacetylurethane. Wie in dieser Arbeit des Näheren ausgeführt ist, bilden sich bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylurethane zunächst die Isorhodanacetylurethane:



welche durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen leicht in die normalen Rhodanacetylurethane:



übergehen.

Der Unterschied der isomeren Rhodanacetylurethane zeigt sich namentlich in den folgenden Reaktionen:

1. Die Isorhodanacetylurethane verpuffen mit conc. Salpetersäure heftig, wobei fast der gesamte Schwefel direkt, ohne weitere Wärmezufuhr, zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die normalen Rhodanacetylurethane ist dagegen lange nicht so heftig. Es geht daraus hervor, dass der Schwefel in den

[1]) Diese Ztschr. 1899, 304.

ersteren weniger fest mit dem Rest der Essigsäure verbunden ist, als in den letzteren, also R. — NCS.

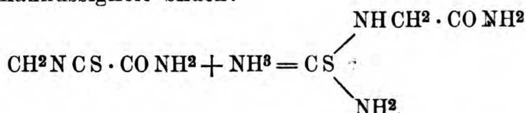
2. Die Isorhodanacetylurethane geben beim Erwärmen oder längerem Stehen mit Laugen tiefrotgelbe Lösungen, welche beim Ansäuern Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff entwickeln; die normalen Rhodanacetylurethane geben dagegen beim Erhitzen mit Laugen als Endprodukt Thioglycolsäure. Hieraus geht ebenfalls hervor, dass der Schwefel in den ersteren in ähnlicher Bindung steht, wie z. B. im Thioharnstoff, aus welchem seine Abspaltung leicht möglich ist, in den letzteren dagegen, wie in der Thioglycolsäure direkt am Radikal gebunden ist.

Die Thioglycolsäure lässt sich sehr leicht nachweisen, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit einer Spur Eisenchloridlösung versetzt und darauf Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss hinzufügt. Es entsteht violette Färbung, welche beim Schütteln durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft noch intensiver wird. Diese von Andreasch aufgefundene Reaktion ist sehr empfindlich. Ebenso empfindlich ist auch die Reaktion der Isorhodanacetylverbindungen, da man den durch Laugen abgespaltenen Cyanwasserstoff leicht nachweisen kann. Beide Reaktionen lassen sich auch in Gemischen der normalen und der Isorhodanacetylverbindungen anstellen, die Reaktion auf Blausäure direkt mit der beim Erwärmen mit Laugen erhaltenen Lösung, die Thioglycolsäurereaktion, nachdem man durch Erhitzen mit Salzsäure zunächst den Schwefelwasserstoff und den Cyanwasserstoff, welche störend wirken würden, verjagt hat.

Das Auftreten zweier isomerer Verbindungen bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylurethane veranlasste uns, die Untersuchung auch auf andere Verbindungen der Chloressigsäure auszudehnen und namentlich die von Claësson angestellten Versuche zu wiederholen. Es ergab sich hierbei die merkwürdige Thatsache, dass die von Claësson beschriebenen Salze und Ester nicht Verbindungen der normalen Rhodanessigsäure, sondern der Isorhodanessigsäure sind, dass die freie Säure ein Gemisch aus normaler und Isorhodanessigsäure darstellte, und dass das Amid der normalen Säure angehörte. Letzteres klingt um so merkwürdiger, weil ja das Amid aus dem Ester durch Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit entsteht und eigentlich derselben Säure angehören müsste, wie letzterer.

Die Ester sowohl wie die Salze geben beim Kochen mit Laugen genau dieselbe Reaktion, wie die Isorhodanacetylurethane, spalten also Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff ab und geben keine Thioglycolsäure, das Amid dagegen spaltet keine Spur von Cyanwasserstoff ab, giebt dagegen eine kräftige Thioglycolsäurereaktion. Ausserdem war

das Amid ganz verschieden von einer Verbindung, welche wir aus Chloracetamid und Rhodankalium erhielten, und welche nach ihren Reaktionen und ihrer Zusammensetzung nichts anderes sein konnte, wie Isorhodanacetamid. Wir vermuteten zunächst, dass das von Claësson dargestellte Amid, für welches er keine Analysen angiebt, nicht ein Rhodanacetamid darstellte, sondern eine Verbindung, welche sich vom Isorhodanacetamid in derselben Weise ableitet, wie die Thiosinamine von den Senfölen, aus welchen sie sich ja leicht durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit bilden:



Wir behandelten deshalb das aus Chloracetamid und Rhodankalium dargestellte Isorhodanacetamid in wässeriger Lösung mit starker Ammoniakflüssigkeit in der Kälte, wobei sich nach ganz kurzer Zeit dieselben Krystalle abschieden, wie beim Schütteln des Isorhodanessigesters mit Ammoniak. Die Analyse der in beiden Fällen entstandenen Körper ergab für beide die Zusammensetzung des Rhodanacetamids. Es hatte sich also das Isorhodanacetamid durch Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit in das normale Amid verwandelt und aus diesem Grunde erhält man auch aus dem Isorhodanessigester das normale Rhodanacetamid.

Wir versuchten nun auch das Isorhodanacetamid durch Erhitzen seiner Lösung in das normale Rhodanacetamid zu verwandeln, da diese Umwandlung bei den Urethanen in kurzer Zeit glatt und quantitativ verlief. Das Amid blieb aber nach vielstündigem Kochen der Lösung zum grössten Teil unverändert, ein kleinerer Teil hatte dagegen eine weitere Zersetzung erfahren, worauf die braune Färbung der Lösung hinwies. Normales Rhodanacetamid entstand aber auf diese Weise nicht.

Auch die Ester der Isorhodanessigsäuren versuchten wir in die Verbindungen der normalen Säure zu verwandeln. Es gelang dies aber weder durch Erhitzen der Lösungen, noch durch Destillation mit Wasserdampf, noch auf anderem Wege.

Die freie Säure haben wir weder in der einen noch in der anderen Form rein darstellen können. Die oben erwähnte Säure, welche wir nach der Methode von Claësson darstellten, besass zwar nach den Analysen die Zusammensetzung einer Rhodanessigsäure; sie gab aber sowohl die Reaktion der Isorhodanessigsäure, wie auch die Thioglycolsäurereaktion der normalen Säure. Beim Vermischen mit Wasser entstand Carbaminthioglycolsäure in beträchtlicher Menge, die Mutterlauge von dieser gab aber noch nach zehntägigem Stehen die Reaktionen

der Isorhodanessigsäure, diese hatte sich also nicht in Carbaminthioglycolsäure verwandelt. Der Versuch, die Isorhodanessigsäure durch Ausschütteln der Mutterlaugen mit Aether zu gewinnen, misslang, weil die durch weitere Zersetzung der Carbaminthioglycolsäure entstandene Thioglycolsäure ebenfalls in Aether überging und sich von der Isorhodanessigsäure nicht trennen liess.

Beim Behandeln des Gemisches von normaler und Isorhodanessigsäure mit kohlensauren Alkalien bilden sich wohl die Salze der Isorhodanessigsäure, während die normale Säure sofort Salze der Carbaminthioglycolsäure und der Thioglycolsäure giebt. Eine Trennung der drei Salze ist nicht ausführbar. Es dürfte deshalb kaum möglich sein, die eine oder die andere Säure in reinem Zustande darzustellen, wenn es nicht gelingen sollte, die Isorhodanessigsäure vollständig in die normale Säure umzulagern, wobei aber Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen werden muss, oder die Umwandlung der Isorhodanessigsäure vollständig zu verhindern. Bei der Abscheidung der Säure aus den Salzen durch verdünnte Schwefelsäure findet jedenfalls schon eine Umlagerung statt, ähnlich wie beim Amid, welches ja beim Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit schon in der Kälte umgelagert wird.

Weshalb aber die Umlagerung der Säure nicht vollständig wird, und weshalb die Isorhodanacetylurethane sich so leicht durch Erhitzen ihrer Lösungen vollständig, das Isorhodanacetamid und die Ester aber auf diese Weise sich gar nicht in die normalen Verbindungen verwandeln lassen, ist uns bis jetzt noch unerklärlich. Diese Thatsachen liefern aber wieder interessante Beispiele für die Tautomerie des Rhodanwasserstoffs.

Was nun die Senfölessigsäure betrifft, so hat schon Heintz diese aus dem Sulfocyanessigester und später Claësson auch aus der Carbaminthioglycolsäure dargestellt.

Der Sulfocyanessigester ist nun ein Derivat der Isorhodanessigsäure, die Carbaminthioglycolsäure aber ein Derivat der Rhodanessigsäure; die Senfölessigsäure muss sich also aus beiden Rhodanessigsäuren bilden können. In der That erhielten wir auch aus sämtlichen Verbindungen der Isorhodanessigsäure, sowie aus den normalen Rhodanacetylurethanen durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure neben etwas Thioglycolsäure in der Hauptsache Senfölessigsäure. Da nun durch die Untersuchungen von Claësson die Bildung der Senfölessigsäure aus der Carbaminthioglycolsäure erwiesen ist, und letztere sich nur aus der normalen, nicht aber aus der Isorhodanessigsäure bildet, wie wir oben gezeigt haben, so ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung der Salzsäure zunächst eine Umwandlung der Isorhodanessigsäure in die normale Rhodanessigsäure stattfindet, und dass dann weiter

Carbaminthioglycolsäure und darauf Senfölessigsäure, aber auch durch Verseifung der Carbaminthioglycolsäure kleine Mengen Thioglycolsäure entstehen.

Unsere Untersuchungen zeigen also, dass die Verbindungen, welche man bisher nur von der normalen Rhodanessigsäure ableitete, nur zum kleinsten Teile dieser Säure, hauptsächlich der Isorhodanessigsäure angehören.

Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass die Isorhodanessigsäure eine äusserst reaktionsfähige Verbindung ist und mit einer ganzen Reihe organischer Basen ausgezeichnet krystallisierende Körper giebt, welche nicht mehr als einfache Salze der Isorhodanessigsäure, sondern wahrscheinlich als ringförmige Derivate derselben aufzufassen sind. Solche Körper haben wir erhalten mit Anilin und seinen Homologen, mit Phenylendiamin, mit Amidophenolen, dann mit Benzidin, Phenylhydrazin, freiem Hydrazin, über welche wir demnächst eingehend berichten werden, ebenso wie über die aus Chlorpropionsäure und anderen halogensubstituierten Fettsäuren mit Rhodankalium erhaltenen Verbindungen.

Zum Schluss wollen wir nur noch die Darstellung und die Eigenschaften des Isorhodanacetamids, beschreiben. Alle anderen in dem Obigen angeführten Verbindungen sind ja bereits in der Litteratur beschrieben, und es lässt sich über ihre physikalischen Eigenschaften nichts Neues berichten. Das

Isorhodanacetamid $CH^2NCSCONH^2$

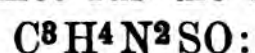
bildet sich bei Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetamid. Man erhitzt gleiche Moleküle der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, filtriert vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und lässt den Alkohol verdunsten. Das zurückbleibende Amid wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. In prachtvoll ausgebildeten Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man gleiche Moleküle Rhodankalium und Chloracetamid in der eben hinreichenden Menge verdünnten Weingeist (etwa 30%igen) löst, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann die Lösung in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Im Laufe einiger Tage haben die ausgeschiedenen Krystalle eine für organische Verbindungen enorme Grösse ereicht.

Isorhodanacetamid löst sich leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser. Es Schmilzt bei 115°. Durch Erwärmen mit Laugen wird es unter Abspaltung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff zersetzt. Durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur wird es in normales

Rhodanacetamid verwandelt. In der Wärme wirkt Ammoniakflüssigkeit, wie Alkalien, zersetzend.

I. 0,2324 g Substanz gaben 0,4678 g $BaSO^4$ = 0,06424 g S = 27,64 % S.

II. 0,1572 g Substanz gaben bei 24° und 751 mm Druck 35 ccm feuchtes N = 0,03877 g N = 24,66 %.

Berechnet für die Formel  $C^8H^4N^2SO$:	Gefunden: I.	II.
$C^8 = 36 = 31,03$ %	—	—
$H^4 = 4 = 3,44$ „	—	—
$N^2 = 28 = 24,13$ „	—	24,66 %
$S = 32 = 27,58$ „	27,64 %	—
$O = 16 = 13,82$ „	—	—

Aus dem Institut für medizinische Chemie und Pharmakologie der Universität Bern.

Beiträge zur Kenntnis der Embeliasäure.

Von A. Heffter und W. Feuerstein.

(Eingegangen den 17. XII. 1899.)

Die Früchte von Ribes Embelia Burm. (Myrsinaceae) finden in Indien seit sehr langer Zeit therapeutische Verwendung. Im Sanskrit wird die Droge als Vidanga bezeichnet, während man sie jetzt in Bengalen „Babarang“ oder „Vaivarang“ nennt. Susruta erwähnt die Früchte als Anthelminticum, Alterativum und Tonicum. Arabische Aerzte späterer Zeit rühmen sie auch als Purgativmittel [1]).

Die europäische Medizin erhielt wohl erst 1887 Kenntnis von dieser Droge, als Harris [2]) berichtete, dass er in Simla die gepulverten Früchte bei Eingeborenen und Europäern seit 5 Jahren mit gutem Erfolg als Bandwurmmittel verwendet habe und zwar in Dosen von 4—16 g. In dieser Mitteilung findet sich die Angabe, dass nach dem Einnehmen der Droge der Harn eine rote Farbe erhält.

Kosteletzky [3]) kennt die medizinische Anwendung nicht, sondern weiss nur zu berichten, dass die kleinen schwärzlichen Beeren gesammelt und wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem schwarzen Pfeffer zur Verfälschung dieses Gewürzes benutzt werden.

---

1) Dymock II, 349.

2) Lancet vom 23. Juli 1887; vergl. auch Zeitschr. d. Oesterreichischen Apotheker-Vereins 1887, S. 439.

3) Med.-pharm. Flora III, S. 997.

Die bisher vorliegenden chemischen Untersuchungen der Droge stammen beide aus dem Jahre 1888. Laxelles Scott[1]) fand darin neben ätherischem und fettem Oel, Farbstoffen und Gerbstoff ein Alkaloid, dem er den Namen Christembin beilegte, und ein „glykosidartiges Prinzip". Dieser Körper, der Embelin genannt wird, soll nach Scott in hellgelben Schuppen ähnlich dem Jodblei krystallisieren und sich nicht in Wasser, wohl aber in Chloroform, Aceton und Amylalkohol lösen.

Eingehendere Angaben über den wirksamen Bestandteil der Embeliafrüchte verdanken wir C. J. H. Warden[2]), der auf Veranlassung des oben erwähnten Harris seine Untersuchung unternahm. Warden extrahierte die Droge mit Chloroform und schüttelte den erhaltenen Auszug mit Natronlauge. Aus dieser alkalischen Lösung fällten Mineralsäuren einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der aus Aether, Alkohol, Chloroform oder Benzol in goldig glänzenden, bei 140° schmelzenden Flittern krystallisierte. Die Substanz löste sich in Alkalien mit weinroter Farbe und bildete Salze, von denen jedoch nur das Ammoniumsalz krystallinisch erhalten werden konnte. Schwermetallsalze erzeugten in der alkoholischen Lösung der isolierten Substanz verschieden gefärbte Niederschläge. Warden bezeichnet den Körper als Embeliasäure und erteilt ihm auf Grund seiner Analysen die Formel $C_9H_{14}O_2$.

Schliesslich erwähnt Warden, dass das Ammoniumsalz in Dosen von 0,18 g für Kinder, von 0,36 und höher für Erwachsene sich als wirksames und seiner Geschmacklosigkeit wegen leicht zu nehmendes Anthelminticum bewährt habe.

In Deutschland scheint das Ammonium embelicum ebenso wenig therapeutisch angewandt zu werden, wie Acidum embelicum selbst, obwohl beide Präparate seit mehreren Jahren von E. Merck in den Handel gebracht werden und Kobert sie in seinem Lehrbuch der Pharmakotherapie empfiehlt.

Die spärlichen Angaben Warden's über die Embeliasäure, die allem Anschein nach identisch ist mit dem von Scott isolierten „glykosidischen Prinzip", rechtfertigten eine erneute Untersuchung dieses Körpers um so mehr, als die aufgestellte Formel zu Bedenken Anlass gab.

Bei der Darstellung sind wir von der Methode Warden's etwas abgewichen. Die feingepulverten Beeren (von Merck in Darmstadt

---

[1]) Zeitschr. des Oesterr. Apotheker-Vereins 1888, S. 241. Die Originalarbeit in „The Chemist and Druggist" war uns nicht zugänglich.

[2]) Pharm. Journ. & Trans. XVIII, S. 601 und XIX, S. 305, 1888.

bezogen) werden im Perkolator mit Aether erschöpft. Nachdem die Hauptmenge des Lösungsmittels vom Perkolat abdestilliert ist, scheidet sich die unreine Embeliasäure in kleinen bräunlichen Blättchen ab. Von der öligen Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier befreit, wird die Krystallmasse aus heissem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie in orangegelben grossen Blättern anschiesst. Der Körper ist indessen noch nicht rein, sondern enthält nicht unbedeutende Mengen Fett, die man leicht durch Umkrystallisieren der Substanz aus Benzol entfernt. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol gelangt man zu einem ganz reinen Präparat von konstantem Schmelzpunkt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 2,5 % der Droge.

Es sei hier die Bemerkung eingeschaltet, dass wir bei der Untersuchung der Embeliafrüchte keinen weiteren charakteristischen Bestandteil gefunden haben. Insbesondere haben wir das von Scott behauptete Vorkommen eines Alkaloids nicht bestätigen können. In dem ätherischen Extrakt trifft man ausser der Embeliasäure nur Fett an. Die mit Aether behandelte Droge giebt an heissen Alkohol wenig ab. Wir fanden im alkoholischen Auszug ausser Spuren von Embeliasäure etwas Gerbstoff. Letzterer findet sich auch im wässerigen Auszug.

Die auf dem beschriebenen Wege gewonnene Embeliasäure bildet grosse orangerote, sehr dünne, sich fettig anfühlende Blätter von starkem Glanze. Im Röhrchen erhitzt schmolzen unsere Präparate bei 142°, also 2° höher, als Warden angiebt. Schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimiert die Säure langsam in gelben rektangulären Tafeln. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt sie mit heller Flamme unter Entwicklung von nach höheren Fettsäuren riechenden Dämpfen und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. In Wasser vollkommen unlöslich, ist sie in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Siedehitze leicht, in der Kälte dagegen ziemlich schwer löslich. Nur von Ligroin wird sehr wenig gelöst.

In verdünnten wässrigen Alkalien und Alkalikarbonaten löst sich die Embeliasäure langsam unter Bildung rötlichvioletter Lösungen, in den Karbonaten ohne Entwicklung von Kohlensäure. Durch Zusatz eines Ueberschusses von Alkali wird das Alkalisalz der Säure gefällt, entweder als grauvioletter amorpher Niederschlag oder bei langsamer Abscheidung in Form kleiner glänzender violetter Tafeln oder Nadeln.

Aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze wird durch Mineralsäuren, sowie durch längeres Durchleiten eines raschen Kohlensäurestromes die Säure in rötlichgelben Flocken ausgefällt. Wenn schon hieraus erhellt, dass die sauren Eigenschaften der Embeliasäure sehr gering sind, so wird dies besonders dadurch bewiesen, dass die Krystalle

des Ammoniumsalzes bereits auf dem Wasserbade sämtliches Ammoniak abgeben, während die freie Säure in krystallinischem Zustande zurückbleibt. Die Salze der Schwermetalle und Erden erzeugen in den wässrig-alkalischen Lösungen der Embeliasäure flockige Fällungen von verschiedener Färbung.

Die alkoholische Lösung der freien Säure reagiert gegen Lackmus schwach sauer und zeigt folgende Fällungsreaktionen:

mit Eisenchlorid rotbrauner Niederschlag,
„ Bleiacetat dunkelgrüner „ ,
„ Kupferacetat schmutziggrüner gallertiger Niederschlag,
„ Zinkchlorid grauvioletter Niederschlag.

Nach Zusatz von Sublimat oder Silbernitratlösung bleibt die Flüssigkeit klar.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Embeliasäure in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen entsteht eine violettrote Lösung, die in Wasser gegossen sich unter Abscheidung von gelben Flocken trübt.

Weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehling'sche Lösung werden durch Embeliasäure beim Kochen reduziert.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Embeliasäure ein schwacher Beizenfarbstoff ist, der auf Eisenbeizen schwärzlich und auf Thonerdebeizen violettrot färbt.

Elementaranalyse:

I.	0,2384	Substanz gaben	0,1872 H_2O	und	0,6084 CO_2
II.	0,1931	„ „	0,1589 H_2O	„	0,4963 CO_2
III.	0,2013	„ „	0,1649 H_2O	„	0,5155 CO_2
IV.	0,2124	„ „	0,1754 H_2O	„	0,5455 CO_2.

Gefunden	I.	II.	III.	IV.
Prozente C	69,59	70,09	69,84	70,05
„ H	8,72	9,14	9,10	9,18.

Warden erhielt in zwei Analysen:

Prozente C	70,000	70,019
„ H	9,495	9,234.

Hiermit stimmen unsere Analysen gut überein und sie entsprechen der von Warden aufgestellten Formel $C_9H_{14}O_2$, welche verlangt:

Prozente C	70,13
„ H	9,16.

Sie muss indessen, wie sich im Verlauf unserer Untersuchung gezeigt hat, verdoppelt werden, so dass demnach die Embeliasäure folgende Zusammensetzung hat:



Wir haben versucht, die krystallinischen Alkaliverbindungen der Embeliasäure zu analysieren, leider wegen der leichten Veränderlichkeit durch die Luftkohlensäure ohne Erfolg.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Embeliasäure 1:300 mit ammoniakalischer alkoholischer Silberlösung. Der braune flockige Niederschlag wurde der Reihe nach mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure in der Luftleere getrocknet. Das Salz bildet in trocknem Zustande ein schwarzbraunes amorphes Pulver.

Analyse:

I. 0,2345 Substanz lieferten 0,0975 Ag
II. 0,2765 „ „ 0,1150 Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{26}O_4Ag_2$:	Gefunden: I.	II.
Prozente Ag	41,38	41,58	41,59.

Die Embeliasäure besitzt die Eigenschaft, sich mit primären Aminen leicht zu gut krystallisierenden Verbindungen zu vereinigen. Wir haben folgende dargestellt und analysiert:

I. Anilinoembeliasäure $C_{24}H_{33}NO_3$.

2 g Embeliasäure werden in etwa 150 ccm Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von Anilin versetzt. Die Mischung wird 5—10 Minuten im Sieden erhalten. Bald nach dem Erkalten scheiden sich aus mikroskopischen Nadeln bestehende violette Flocken ab. Nach 24 Stunden filtriert man ab, wäscht mit Alkohol und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig um.

Die Anilinoverbindung bildet dunkelviolette starkglänzende Nädelchen, die bei 185° schmelzen, und besonders im erwärmten Zustande durch schwaches Reiben stark elektrisch werden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht in Benzol und Aether; Alkohol und Eisessig lösen nur in der Siedehitze erhebliche Mengen. In wässrigen Alkalien ist die Verbindung fast unlöslich, sie wird aber von alkoholischer Natronlauge leicht mit rotvioletter Farbe gelöst. Aus dieser Lösung fällt durch Wasserzusatz das Natriumsalz als graugrüner flockiger Niederschlag aus.

Analyse:

I.	0,1814	Substanz lieferten	0,4992 CO_2	und	0,1440 H_2O
II.	0,2313	„ „	0,6359 CO_2	„	0,1822 H_2O
III.	0,2313	„ „	0,6343 CO_2	„	0,1764 H_2O
IV.	0,3023	„ „	0,0120 N		
V.	0,3352	„ „	0,0141 N		
VI.	0,2791	„ „	0,0106 N		
VII.	0,2591	„ „	0,0104 N.		

Berechnet für $C_{24}H_{33}NO_3$:			Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Proz.	C	75,19	75,03	74,96	74,79	—	—	—	—
„	H	8,67	8,82	8,78	8,43	—	—	—	—
„	N	3,65	—	—	—	3,95	4,21	3,82	4,02.

Die Bildung der Anilinoembeliasäure würde nach der aufgestellten Formel demnach durch Vereinigung je eines Moleküls Embeliasäure und Anilin unter Wasseraustritt stattfinden. Dafür spricht ihr Verhalten bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren. Wenn man die Verbindung mit Alkohol, der 10% Schwefelsäure enthält, acht Stunden am Rückflusskühler kocht, so löst sich allmählich Alles auf und die violette Farbe geht in Orangerot über. Beim Vermischen der Lösung mit viel Wasser entsteht ein flockiger Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und mehrere Male aus Alkohol und Benzol umkrystallisiert wird. Man erhält auf diese Weise glänzende orangerote Blättchen, die den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der reinen Embeliasäure zeigen. Aus dem durch Eindampfen vom Alkohol befreiten Filtrat, das die für das Anilin charakteristischen Farbenreaktionen zeigt, wird durch Bromwasser eine krystallinische Verbindung gefällt, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des reinen Tribromanilins 117° zeigt.

Aus den angeführten Beobachtungen ergiebt sich, dass die Anilinoembeliasäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Komponenten zerfällt.

II. o-Toluidoembeliasäure $C_{25}H_{35}NO_3$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in gleicher Weise, wie bei der Anilinoverbindung beschrieben, aus o-Toluidin und Embeliasäure in Eisessiglösung. Man erhält schwarzblaue mikroskopische Nädelchen, die bei 130° schmelzen. Die Toluidoverbindung besitzt nicht den starken Metallglanz, wie die Anilinoverbindung und ist in Alkohol viel leichter löslich.

Analyse:

I. 0,1976 Substanz lieferten 0,1665 H_2O und 0,5508 CO_2

II. 0,2269 „ „ 0,0088 N.

Berechnet für $C_{25}H_{35}NO_3$:			Gefunden: I.	II.
Prozente	C	75,57	76,01	—
„	H	8,82	9,36	—
„	N	3,53	—	3,88.

III. Methylaminoembeliasäure $C_{19}H_{31}NO_3$.

Lässt man auf in Eisessig gelöste Embeliasäure essigsaures Methylamin in der Siedehitze einwirken, so scheiden sich sehr bald glänzende kupferrote Blättchen von Methylaminoembeliasäure ab. Sie schmelzen bei 166,5 und sublimieren bereits unterhalb des Schmelzpunktes.

Analyse:

0,1929 Substanz lieferten 0,0094 N.

Berechnet für $C_{19}H_{31}NO_3$:		Gefunden:
Prozente N	4,36	4,87.

Aus der Analyse des Silbersalzes und der Bildung krystallisierter Alkaliverbindungen liess sich schliessen, dass im Molekül der Embeliasäure mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten sei. Jedoch sind unsere Versuche, gutcharakterisierte Acetylverbindungen darzustellen, erfolglos geblieben. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden nur braune nicht krystallisierende Produkte erhalten.

Bessere Erfolge hatte die Benzoylierung, die in folgender Weise vorgenommen wurde: 1 g Embeliasäure in 10 ccm Pyridin gelöst, wird tropfenweise mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Die Reaktion erfolgt unter starkem Erwärmen; es ist notwendig, energisch zu kühlen, damit keine Verharzung eintritt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht ratsam, eine grössere Menge, als die angegebene, auf einmal in Arbeit zu nehmen. Nach halbstündigem Stehen giesst man die Lösung in Wasser, wäscht die schnell erstarrende Fällung und lässt sie bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid unter Wasser stehen. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhält man die Verbindung rein in Form von gelblichen zu Rosetten vereinigten Prismen, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind und bei 97—98° schmelzen. In Alkalien sind sie unlöslich.

Wie die Analysenergebnisse zeigen, ist der erhaltene Körper eine Dibenzoylverbindung.

Analyse:

I. 0,1920 Substanz lieferten 0,1189 H_2O und 0,5222 CO_2

II. 0,1943 „ „ 0,1211 H_2O „ 0,5304 CO_2.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_6$:		Gefunden: I.	II.
Prozente C	74,42	74,16	74,47
„ H	6,97	6,87	6,95.

Für die Monobenzoylverbindung $C_{25}H_{32}O_5$ würde verlangt werden 72,84% C und 7,77% H. Es ist somit die Anwesenheit von zwei OH-Gruppen im Molekül der Embeliasäure dargethan.

Ferner ist versucht worden, Alkylderivate darzustellen. Bringt man Alkyljodid mit einer Lösung von Embeliasäure und überschüssigem Alkali oder gasförmigen Chlorwasserstoff mit einer alkoholischen Lösung der Säure zusammen, so erfolgt keine Reaktion. Dagegen reagiert Jodmethyl oder -aethyl mit dem Silbersalz der Säure ziemlich energisch; es gelang uns aber nicht, eine krystallinische Verbindung aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren.

Hydroembeliasäure.

Sehr rasch wirkt nascierender Wasserstoff auf Embeliasäure ein. Erwärmt man eine alkoholische Lösung der Embeliasäure mit Salzsäure und Zinkstaub zum Kochen, so wird die gelbrote Färbung der Flüssigkeit zusehends heller und verschwindet schliesslich ganz. Man filtriert rasch vom Zinkstaub und versetzt das Filtrat mit viel Wasser, wodurch eine voluminöse weisse flockige Fällung entsteht. Diese wird abfiltriert, auf einer Thonplatte in der Luftleere getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Es ist ratsam, das Filtrieren und Umkrystallisieren in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorzunehmen, weil sonst sehr rasch Oxydation und Rotfärbung eintritt.

Das Reduktionsprodukt bildet lange weisse Prismen, die bei 116—117° schmelzen. An der Luft färben sie sich rötlich, ohne indessen ihren Schmelzpunkt zu ändern.

Analyse:

0,1933 Substanz lieferten 0,4952 CO_2 und 0,1708 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4$:			Gefunden:
Prozente	C	69,68	69,88
„	H	9,68	9,82.

In alkalischer Lösung oxydiert sich die Hydroembeliasäure fast augenbliklich zu Embeliasäure. Löst man einige Krystalle in mässig konzentrierter Natronlauge, so wird die anfangs farblose Lösung rasch violett und im Verlauf einiger Minuten scheiden sich die charakteristischen grauvioletten Krystalle der Natriumverbindung der Embeliasäure ab.

Oxydation der Embeliasäure.

Durch Kaliumpermanganat lässt sich Embeliasäure leicht oxydieren. Man verfährt zweckmässig so, dass man 5 g der feingepulverten Substanz mit 1 Liter heissen Wassers übergiesst, dem man 15 ccm einer 30% igen Natronlauge zugefügt hat; zu der violetten

Lösung setzt man dann noch 85 ccm derselben Lauge, kühlt auf Zimmertemperatur ab und versetzt die Mischung unter Umschütteln mit einer kalten wässrigen Lösung von 7 g Kaliumpermanganat. Die Oxydation geht rasch vor sich und ist gewöhnlich nach Verlauf einer Stunde beendigt. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, dass die glitzernden Krystalle des Natriumsalzes der Embeliasäure verschwunden sind. Darauf wird filtriert und der Braunstein 2—3 mal mit siedendem Wasser behandelt. Die vereinigten Filtrate werden nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der Schütteläther hinterlässt beim Abdestillieren ein gelbbräunlich gefärbtes Oel von eigentümlichem Geruch, das nach dem Erkalten zu einer weichen krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist nicht einheitlich, sondern enthält mindestens zwei Säuren. Zur Isolierung der einen, die Hauptmenge bildenden, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die ölige Masse wird in warmer verdünnter Sodalösung gelöst und in die filtrierte Lösung Kohlensäure eingeleitet, wodurch die betreffende Säure ausgefällt wird, während die anderen in der Bikarbonatlösung gelöst bleiben. Darauf schüttelt man mit Aether aus, leitet nochmals in die wässerige Flüssigkeit Kohlensäure ein, wodurch noch eine geringe Menge der Substanz abgeschieden wird. Nach dem Ausschütteln dieses Restes werden die gesamten ätherischen Auszüge abdestilliert und der krystallinische Rückstand durch einen starken Wasserdampfstrom abgeblasen. Die erwähnte Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und setzt sich in den kälteren Teilen des Kühlers als weisse leicht schmelzbare Masse ab. Aus dem Destillat erhält man durch Ausschütteln mit Aether die Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weisse Schüppchen von wechselndem Schmelzpunkt, zwischen 37 und 42^{0}, und eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch bildet. Sie ist in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, sehr leicht löslich. In wässerigen Alkalien löst sie sich rasch und bildet schäumende Lösungen, aus denen durch Kochsalzzusatz die Alkaliverbindungen in weissen Flocken abgeschieden werden können.

Obwohl der schwankende Schmelzpunkt an der Einheitlichkeit der Substanz zweifeln liess, so ergab doch die Elementaranalyse ziemlich gut übereinstimmende Werte:

						Mittel:
Prozente	C	71,20	71,16	70,68	70,89	70,98
„	H	11,86	12,03	12,24	12,14	12,08,

die für die Formel $C_{11}H_{22}O_2$, wofür 70,97% C und 11,83% H verlangt

werden, sprachen. Indessen ergab sich aus der Analyse der Salze, dass diese Formel nicht richtig sein konnte.

Die weitere Reinigung der Säure erfolgte durch Darstellung des Silbersalzes. Man erhält es durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer ammoniakalischen Silberlösung. Der weisse käsige oder aus feinen Nädelchen bestehende Niederschlag lässt sich mit Alkohol silberfrei auswaschen. Das in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknete Salz lieferte bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

0,3082	Substanz lieferten	0,1092	Ag	= 35,43	Prozent Ag
0,3960	„ „	0,1417	„	= 35,78	„ „
0,4043	„ „	0,1420	„	= 35,12	„ „
0,2110	„ „	0,0728	„	= 34,50	„ „
0,1832	„ „	0,0640	„	= 34,93	„ „
				Mittel 35,15	Prozent Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_2Ag$:	für $C_{12}H_{23}O_2Ag$:
Prozente Ag 36,86	35,15.

Ebenso wie diese Analysen sprachen auch die bei der Verbrennung des Silbersalzes erhaltenen Zahlen für die Annahme der Formel $C_{12}H_{24}O_2$.

0,2013 Substanz lieferten 0,3480 CO_2 und 0,1428 H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_2Ag$:		Gefunden:
Prozente C	46,91	47,12
„ H	7,49	7,85.

Aus dem Silbersalz wurde durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure die freie Säure gewonnen. Sie ist geruchlos und schmilzt konstant bei 43°.

Analyse:

I.	0,2051	Substanz lieferten	0,5410 CO_2	und	0,2260 H_2O
II.	0,2090	„ „	0,5530 CO_2	„	0,2312 H_2O
III.	0,1925	„ „	0,5090 CO_2	„	0,2108 H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{24}O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
Prozente C	72,00	71,91	72,15	72,10
„ H	12,00	12,24	12,20	12,15.

Zur weiteren Bestätigung haben wir noch das Baryumsalz dargestellt und analysiert. Es fällt beim Vermischen einer verdünntalkoholischen Baryumacetatlösung mit der Lösung der Säure in verdünntem Alkohol in krystallinischen silberglänzenden Schuppen aus,

die in Wasser unlöslich sind und auch von siedendem Alkohol nur spurenweise gelöst werden. Das Salz wurde mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen und in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

I. 0,4036 Substanz lieferten 0,1713 $BaSO_4$
II. 0,2325 „ „ 0,1012 $BaSO_4$

Berechnet für $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ba$:	Gefunden:
Prozente Ba 25,61	I. 24,95 II. 25,59.

Aus den analytischen Ergebnissen geht hervor, dass das isolierte Oxydationsprodukt der Embeliasäure eine gesättigte aliphatische Säure von der Formel $C_{11}H_{23}COOH$ ist und somit isomer oder identisch mit der Laurinsäure sein muss. Nach unseren Versuchen glauben wir annehmen zu müssen, dass die erhaltene Säure höchstwahrscheinlich mit der Laurinsäure identisch ist.

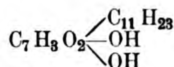
Beide Säuren haben denselben Schmelzpunkt: 43° — 43,5°. Als wir die aus der Embeliasäure erhaltene Substanz mit einer von Merck bezogenen Laurinsäure mischten, blieb der Schmelzpunkt des Gemenges unverändert bei 43°. Zur weiteren Kontrolle wurde nach der Angabe von Krafft und Stauffer[1]) das Amid der Säure dargestellt. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist bildet es gekrümmte Blättchen oder Nadeln, die bei 101° — 102° schmelzen. In gleicher Weise haben wir das Amid der Laurinsäure erhalten, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 101° — 102° gefunden wurde. (Krafft und Stauffer geben 102° an). Das Gemisch beider Amide schmolz ebenfalls bei 101° — 102°. Das Verhalten und die Form der Salze wurde, soweit untersucht, übereinstimmend gefunden. Es erscheint somit die Annahme berechtigt, dass bei der Oxydation der Embeliasäure wesentlich Laurinsäure entsteht.

Ausser dieser Verbindung konnten unter den Oxydationsprodukten nicht unerhebliche Mengen von Ameisensäure nachgewiesen werden. Daneben entstehen noch andere Säuren von öliger Konsistenz, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind und deren Salze durch Kohlensäure nicht zerlegt werden, vermutlich Dikarbonsäuren. Da diese Körper nur in sehr kleinen Mengen entstehen, so musste eine Untersuchung derselben unterbleiben.

---

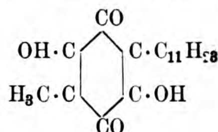
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, S. 1729.

Wenn wir versuchen wollen, an der Hand des chemischen Verhaltens der Embeliasäure uns eine Vorstellung über ihre Konstitution zu bilden, so können wir zunächst, indem wir die Formel $C_{18}H_{28}O_4$ zerlegen in



das Vorhandensein einer präformierten Kette $C_{11}H_{23}$, aus der die Laurinsäure entsteht, und zweier Hydroxylgruppen, deren Anwesenheit durch die Darstellung des Dibenzoylderivates dargelegt ist, zum Ausdruck bringen.

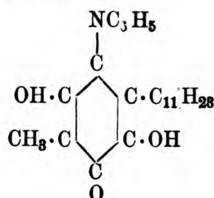
Der Rest $C_7H_8O_2$ muss, wie aus der Färbung der Embeliasäure sich schliessen lässt, cyklisch konstruiert sein. Dieser Rest ist es, der einerseits die leichte Reducierbarkeit der Säure, andererseits ihr Vermögen, sich mit Anilin u. s. w. zu verbinden, bedingt. Es handelt sich aller Wahrscheinlichkeit nach um einen Chinonrest, so dass die Formel der Embeliasäure bei willkürlicher Annahme der Stellung der Substituenten folgendermassen zu schreiben wäre:



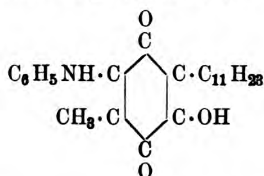
Diese Formel erklärt zunächst die Passivität der Embeliasäure gegen Reagentien, die auf andere Chinone leicht einwirken, wie z. B. gegen Brom. Während die Chinone mit Brom leicht mehrfach bromierte Chinone liefern, wirkt Brom weder in Schwefelkohlenstoff noch Chloroform oder Eisessig auf die Embeliasäure ein. Bromwasser oxydiert sie unter Freiwerden grosser Mengen Kohlensäure bis auf die beständige Laurinsäure.

Ferner giebt die obige Formel Aufschluss über das eigentümliche Verhalten der Embeliasäure dem Anilin gegenüber. Während andere Chinone und Oxychinone damit in der Weise reagieren, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome des Kernes durch den Rest C_6H_5NH — ersetzt werden unter gleichzeitiger Reduktion eines anderen Chinonmoleküls und somit Anilinoverbindungen durch Austritt von Kernwasserstoffatomen entstehen, tritt bei der Vereinigung von Embeliasäure und Anilin oder anderen primären Aminen ein Molekül Wasser aus. Dass die Reaktion in der That in dieser Weise verläuft, erhellt daraus, dass aus der entstandenen Anilinoverbindung durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren die Komponenten regeneriert werden und dabei nicht etwa eine Oxyembeliasäure entsteht. Da die Embeliasäure

nach der angenommenen Formel kein ersetzbares Wasserstoffatom im Kern besitzt, so wird dieses abweichende Verhalten verständlich. Die Einwirkung von Anilin kann nur so verlaufen, dass entweder ein Derivat eines Chinonanils entsteht



oder sich das Anilid eines Oxychinons bildet



indem eine Hydroxylgruppe gegen den Rest C_6H_5NH — ausgetauscht wird.

Das Vorkommen eines der Embeliasäure in verschiedener Hinsicht sehr ähnlichen Pflanzenstoffes ist bereits seit einiger Zeit bekannt. Es ist das die in mexikanischen Perezia-Arten vorkommende Pipitzahoinsäure oder das Perezon, eine Substanz, die bereits im Jahre 1855 von Weld[1]) analysiert worden ist. Ihre Chinonnatur ist durch die Untersuchungen von Anschütz und Leather[2]) sowie von Mylius[3]) unzweifelhaft festgestellt worden.

Zum Schluss mag noch einer Beobachtung gedacht werden, die das Verhalten der Embeliasäure im Organismus betrifft. In der oben erwähnten Mitteilung von Harris findet sich die Angabe, dass nach dem Einnehmen von Embeliafrüchten der ausgeschiedene Harn rotgefärbt sei. Es war zu vermuten, dass diese Färbung von der ausgeschiedenen Embeliasäure oder einem Umwandlungsprodukte derselben hervorgerufen werde. Um das festzustellen, nahm der eine von uns (H.) 0,33 g embeliasaures Ammonium. Der 3 Stunden später entleerte Harn zeigte bereits eine schwache Rotfärbung. Nach 6 Stunden war die Rotfärbung des Harns sehr ausgesprochen und nahm von da an allmählich wieder ab. Nach 12 Stunden war die Ausscheidung des

---

1) Ann. Chem. Pharm., Bd. 95, S. 188.
2) Ber. d. d. chem. Ges. XVII, S. 709 u. 715.
3) Ebenda S. 937.

Farbstoffes beendet. Von sonstigen Wirkungen der Substanz ist zu berichten, dass 4 Stunden nach der Einnahme Kollern im Leibe und leichte Kolikschmerzen auftraten und nach 6½ Stunden ein dünner Stuhl erfolgte.

Der schwach kirschrot gefärbte Harn zeigte auf Eisenchloridzusatz Braunfärbung, ähnlich den alkoholischen Lösungen der Embeliasäure. Zusatz von Mineralsäuren oder Essigsäure zum Harn veränderte die Rotfärbung in Gelb, dasselbe geschah durch Alkalien oder Soda. Durch vorsichtiges Neutralisieren konnte in beiden Fällen die ursprüngliche Farbe wieder hervorgerufen werden. Aus dem angesäuerten Harn liess sich die färbende Substanz mit Aether ausschütteln. Aus der gelbgefärbten ätherischen Lösung ging sie beim Schütteln mit ganz verdünnter Sodalösung in diese mit intensiv kirschroter Farbe über. Bei Anwendung konzentrierter Lösung entstand nur schwache Orangefärbung. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung gab mit Eisenchlorid intensive Braunfärbung.

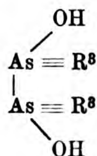
An eine Isolierung des färbenden Bestandteils konnte der geringen Menge wegen nicht gedacht werden. Wahrscheinlich handelt es sich nicht um Embeliasäure, sondern um ein Umwandlungsprodukt derselben, denn die Alkaliverbindungen der Säure sind violett gefärbt und zeigen niemals eine so ausgesprochen kirschrote Farbe, wie die im Harn auftretende Substanz. Auch wird ihre Färbung durch Alkalizusatz nicht verändert.

Phosphorquecksilber u. Phosphoniumverbindungen.

Von A. Partheil und A. van Haaren.

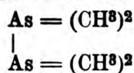
(Eingegangen den 31. XII. 1899.)

Durch Einwirkung von Jodalkyl auf Arsenquecksilber war der Eine von uns mit E. Amort und A. Gronover[1]) zu Verbindungen gelangt, welche als Abkömmlinge des Hexaalkyldiarsoniumhydroxyds,

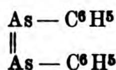


[1]) Dieses Archiv **237**, 121 ff.

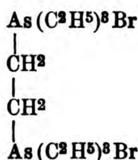
erkannt wurden, in denen also zwei fünfwertige Arsenatome mit einfacher Bindung direkt vereinigt sind. Bisher waren in dem Kakodyl,



und in dem Arsenobenzol,

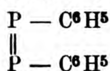


von Michaelis und Schulte[1]) nur vom dreiwertigen Arsen derivierende organische Arsenverbindungen mit zwei direkt gebundenen Arsenatomen bekannt; in Hofmann's[2]) Aethylenhexaaethyldiarsoniumbromid



finden sich freilich auch zwei fünfwertige Arsenatome, diese stehen aber nicht in direkter Bindung, wie bei unseren Hexaalkyldiarsoniumverbindungen.

Es schien uns daher von Interesse, zu versuchen, auf einem ähnlichen Wege zu Diphosphoniumverbindungen zu gelangen, besonders da das dem Azo- und Arsenobenzol entsprechende Phosphobenzol



bereits von Michaelis und Köhler[3]) beschrieben ist und da dem Kakodyl der Dimethylphosphor $[P(CH^3)^2]$ von Thénard[4]) entsprechen dürfte.

Quecksilberphosphide waren bereits auf verschiedene Art hergestellt worden, doch wurde entweder ihre Zusammensetzung überhaupt nicht bestimmt, oder das Produkt entsprach nicht der Formel P_2Hg_3. So hatte Pelletier[5]) ein Quecksilberphosphid als schwarze, schneidbare Masse sowohl durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Phosphor und Wasser als auch von fein verteiltem Quecksilber mit Phosphor erhalten. Boullay[6]) stellte es durch Kochen von Sublimat

[1]) Ber. XIV, 912.
[2]) Ann. Suppl. **1**, 311.
[3]) Ber. X, 812.
[4]) Berzelius, J. B., **26**, 598.
[5]) Dammer, Anorg. Chem. II, **2**, 916.
[6]) Ann. de Chim. et de Phys. **34**, 345.

mit Phosphor, Thomson[1]) durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in Merkuronitratlösung her. Beim schwachen Erhitzen von Quecksilberchlorid mit Phosphorwasserstoff erhielt es Rose[2]). Aber, wie bemerkt, sind Formeln für diese Phosphide nicht bekannt.

Phosphorquecksilber von der Zusammensetzung P^2Hg^3 wurde von M. Granger[3]) durch Einwirkung von Phosphorjodür auf Quecksilber durch Erhitzen im Einschmelzrohr hergestellt. Da nun aber vielfach solche bei hoher Temperatur erhaltenen Körper träge reagieren, so versuchten wir zunächst auf dem Wege zum Quecksilberphosphid zu gelangen, der Amort[4]) zu dem Arsenquecksilber As^2Hg^3 geführt hatte.

Schon Rose[5]) hatte Phosphorwasserstoff, den er aus Kalilauge und Phosphor, beziehungsweise durch Erhitzen von phosphoriger Säure gewann, auf Quecksilberchloridlösung einwirken lassen und so einen gelben Körper von der Zusammensetzung $2(PHg^2Cl \cdot HgCl^2) + 3H^2O$ erhalten. Rose sagt, dass dieser Körper von derselben Beschaffenheit sei, möge er sich nun im Anfange der Operation gebildet haben oder später, auch wenn Phosphorwasserstoff nach gänzlicher Fällung des Quecksilbers durch die Flüssigkeit geleitet werde.

Wir kamen nun bei unseren Versuchen zu dem Ergebnis, dass die Bildung des Rose'schen Körpers von der Konzentration des Phosphorwasserstoffs wie auch der Quecksilberchloridlösung abhängig ist, und dass unter gewissen Bedingungen nicht ein gelber, stark chlorhaltiger, sondern ein dunkelbrauner, fast chlorfreier Niederschlag verblieb. Entwickelte man den Phosphorwasserstoff aus unterphosphorigsaurem Natrium, Zink und Salzsäure, so wurde stets ein erst weisslicher, später gelb werdender Niederschlag erhalten. Mochten wir nun kurze Zeit oder tagelang einleiten, mochte die Quecksilberchloridlösung konzentriert oder verdünnt sein, immer resultierte derselbe Körper. Benutzten wir jedoch einen fast unverdünnten Phosphorwasserstoff aus Phosphorzink und Salzsäure, so entstand in einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung ebenfalls ein gelber Niederschlag, der sich auch nach längerem Einleiten kaum merklich dunkler färbte. Leiteten wir aber diesen konzentrierten Phosphorwasserstoff in verdünnte Quecksilberchloridlösung, so fiel die gelbe Verbindung aus, welche sich bereits nach halbstündigem Einleiten stark bräunte, um schliesslich dunkelbraun zu werden. Auch durch mehrtägiges

---

1) Dammer, Anorg. Chem. II, **2**, 916.
2) Pogg. Ann. **24**, 355.
3) Compt. rend. 1892, **2**, 230.
4) Dieses Archiv **237**, 126.
5) Pogg. Ann. 40, 75.

Einleiten trat dann eine Aenderung nicht mehr ein. Das im angewendeten Quecksilberchlorid enthaltene Chlor fand sich zu fast 99% im Waschwasser als Chlorwasserstoff wieder vor.

Die qualitative Untersuchung dieses braunen Körpers ergab P, Hg und geringe Mengen Cl. Vollständig chlorfrei war er nicht zu erhalten. Die quantitativen Bestimmungen lassen einen erheblichen Gehalt an Sauerstoff erkennen. Da also auf diesem Wege die gesuchte Verbindung P^2Hg^3 nicht erhalten wurde, auch beim Ueberleiten von trocknem Phosphorwasserstoff über trocknes Quecksilberchlorid ein stark chlorhaltiges Produkt hinterblieb, so mussten wir schliesslich das Quecksilberphosphid nach der Methode von Granger[1]) herstellen.

Der Versuch, durch Einwirkung von Jodalkyl auf dieses Quecksilberphosphid zu hexaalkylierten Diphosphoniumverbindungen zu gelangen, führte nicht zu dem beabsichtigten Ergebnis, sondern bei dieser Reaktion entstehen Tetraalkylphosphoniumverbindungen. Zum Vergleiche nach älteren Methoden hergestellte Derivate erwiesen sich identisch mit den unsrigen. Wir haben die Reaktion mit Methyl- und Aethyljodid durchgeführt. Die Einwirkungsprodukte von N.-Propyl- und von Allyljodid besassen ölige Beschaffenheit und wurden deshalb nicht näher studiert. Bei der Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuche hat uns Herr Dr. Gronover vielfach in liebenswürdigster Weise zur Seite gestanden. Wir können nicht unterlassen, ihm dafür auch an dieser Stelle den besten Dank zu sagen.

Experimenteller Teil.

Von Dr. A. van Haaren.

I. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Quecksilberchlorid.

A. Auf Quecksilberchloridlösung.

In einem Kipp'schen Apparate wurde aus unterphosphorigsaurem Natrium, Zink und Salzsäure ein konstanter Strom von Phosphorwasserstoff entwickelt, der naturgemäss durch Wasserstoff reichlich verdünnt war. Diesen leitete ich in eine alkoholische Quecksilberchloridlösung. Zuerst entstand eine weissliche Trübung, welche bald gelbe Färbung annahm. Schliesslich setzte sich ein gelber Niederschlag zu Boden, der auch durch dreitägiges Einleiten des Phosphorwasserstoffs sein Aussehen nicht mehr änderte. Es war der von Rose gefundene gelbe Körper $[PHg^2Cl, HgCl^2]^2 + 3\,H^2O$.

Nun brachte ich einen Strom sehr konzentrierten Phosphorwasserstoffs in Anwendung. Ich stellte denselben aus Phosphorzink und

---

1) A. a. O.

Salzsäure her, wusch zuerst mit Kalilauge dann mit Alkohol und trocknete ihn dann mit Chlorcalcium. Beim Einleiten in eine ungefähr 6 % ige alkoholische Quecksilberchloridlösung beobachtete ich nur momentan eine weissliche Trübung, die rasch eine gelbe Farbe annahm. Bald fiel ein reichlicher, voluminöser gelber Niederschlag. Auch dieser veränderte sich durch länger fortgesetzes Einleiten kaum mehr, höchstens dass er sich ein wenig dunkler färbte. Im übrigen war der Niederschlag dem bei der vorigen Operation erhaltenen äusserlich vollständig ähnlich und besass einen sehr erheblichen Gehalt an Chlor, so dass man annehmen kann, dass es sich auch hier um den Rose'schen Körper handelte.

Bei einem folgenden Versuche liess ich den wie vorher erhaltenen Phosphorwasserstoff zwei Waschflaschen passieren, von denen jede 6,0 g Quecksilberchlorid, gelöst in je 300 ccm Alkohol enthielt. Diese zweiprozentige Lösung war also bedeutend verdünnter, als die zuvor angewendete. Es entstand in der ersten Waschflasche sofort eine weisse Trübung, dann ein gelber Niederschlag. Nachdem dieser rein gelb geworden war, wiederholte sich in der zweiten Flasche derselbe Vorgang, wie in der ersten. Nach ungefähr halbstündigem Einleiten färbten sich die Niederschläge schon bedeutend dunkler, um nach einigen Stunden dunkelbraun zu werden. Das Einleiten wurde zwei Tage lang fortgesetzt, doch konnte ich eine weitere Veränderung nicht bemerken. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthielt kein Quecksilber mehr, wohl aber reichliche Mengen freier Salzsäure. Nachdem ich aus beiden Waschflaschen die Flüssigkeit abfiltriert, den Niederschlag mit Alkohol gewaschen und die Filtrate vereinigt hatte, wurde aus ihnen der Phosphorwasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt und letzteres durch kurzes Aufkochen vertrieben. In 500 ccm der zu einem Liter aufgefüllten Flüssigkeit bestimmte ich mittels Normalkalilauge den Gehalt an Chlorwasserstoff. Verbraucht wurden 21,85 ccm der Lauge, entsprechend 0,7757 g Chlor. Da nun die den 500 ccm entsprechenden 3,0 g Quecksilberchlorid 0,7859 g Chlor enthalten, so fanden sich 98,71 % des im angewendeten Quecksilberchlorid gebundenen Chlors in der Flüssigkeit als Chlorwasserstoff wieder. Der erhaltene braune Körper musste also ganz oder fast chlorfrei sein. Er wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann zerrieben. So erhielt ich ein schweres, dunkelbraunes Pulver. Die qualitative Untersuchung ergab Quecksilber, Phosphor und wenig Chlor. Vollständig chlorfrei war das Produkt auch bei erneuten Darstellungen nicht zu erhalten.

---

[1]) Pharm. Centralh. 1888, 207.

Das Chlor bestimmte ich teils nach Volhard, teils nach Carius, nach diesem auch den Phosphor. Das Quecksilber führte ich durch Königswasser, worin sich der Körper leicht löste, in Quecksilberchlorid über und bestimmte das aus der Lösung gefällte Quecksilbersulfid nach Denner[1]). Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Darstellungen ausgeführt und lieferten folgende Werte:

1. 0,8722 g Substanz verbrauchten 1,8 ccm $^1/_{10}$-N.-Silberlösung = 0,00639 g Chlor.
2. 0,8679 „ „ ergaben 0,0237 g AgCl = 0,00588 g Chlor.
3. 0,9131 „ „ „ 0,0194 „ AgCl = 0,00482 „ „
4. 1,5311 „ „ „ 0,3087 „ $Mg^2P^2O^7$ = 0,0863 g Phosphor.
5. 1,5119 „ „ „ 0,2930 „ $Mg^2P^2O^7$ = 0,0818 „ „
6. 0,6414 „ „ „ 0,1265 „ $Mg^2P^2O^7$ = 0,0353 „ „
7. 1,1713 „ „ „ 0,2276 „ $Mg^2P^2O^7$ = 0,0636 „ „
8. 0,4200 „ „ erforderten 36,98 ccm $^1/_{10}$-N.-Jodlösung = 0,3698 g Quecksilber.
9. 0,3466 „ „ „ 30,73 „ „ = 0,3073 „ „
10. 0,6414 „ „ „ 57,01 „ „ = 0,5701 „ „

	Gefunden:			Berechnet für	
	Cl	P	Hg	P^2Hg^3:	$2[PHg^2Cl, HgCl^2]3H^2O$
1.	0,73	—	—	P = 9,36	4,05 %
2.	0,67	—	—	Hg = 90,64	78,48 „
3.	0,50	—	—		Cl = 13,93 „
4.	—	5,63	—		
5.	—	5,41	—		
6.	—	5,50	—		
7.	—	5,43	—		
8.	—	—	88,05		
9.	—	—	88,66		
10.	—	—	88,88.		

Aus diesen Analysendaten ist leicht zu ersehen, dass der erhaltene Körper, trotzdem er fast chlorfrei ist, nicht dem gesuchten Quecksilberphosphid entspricht, von dem Rose'schen Körper aber vollständig verschieden ist. Aus den analytischen Werten würde sich die Formel $P^2Hg^5O^4$ berechnen lassen, welche verlangt:

$$Hg = 88,81\%$$
$$P = 5,51\%.$$

Vielleicht ist der Körper ein Oxydationsprodukt von intermediär gebildetem Quecksilberphosphid, denn er ist sehr zersetzlich und entwickelt an der Luft und beim Behandeln mit Wasser Phosphorwasserstoff. Selbst im Exsiccator nimmt er noch an Gewicht zu.

1) Pharm. Centralh. 1888, 207.

B. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf trocknes Quecksilberchlorid.

Da man durch Ueberleiten von Antimonwasserstoff über trockenes Quecksilberchlorid Antimonquecksilber, Sb^2Hg^3 erhält, eine Thatsache, deren Kenntnis ich der Liebenswürdigkeit des Herrn E. Mannheim verdanke, so versuchte ich in analoger Weise zu meinem Ziele zu gelangen. 2,71 g fein zerriebenes und mit gereinigtem Seesand gemischtes Quecksilberchlorid wurde zugleich mit einigen Glasstäben in einen Glascylinder gebracht, der durch eine Turbine in rotierende Bewegung versetzt wurde. Der Zusatz von Seesand, wie auch das Hineinbringen der Glasstäbe bezweckte, eine möglichst innige Berührung mit dem durchstreichenden Phosphorwasserstoff zu bewirken. Letzterer wurde in der schon angegebenen Weise aus Phosphorzink und Salzsäure entwickelt, durch Kalilauge und Alkohol gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann durch den rotierenden Cylinder geleitet. Beim Austritt aus diesem hatte es eine mit etwas Wasser beschickte Waschflasche zu passieren, worin die frei gewordene Salzsäure zurückgehalten werden sollte. Eine Einwirkung fand alsbald statt. Das Gemisch von Seesand und Quecksilberchlorid färbte sich allmählich dunkler, bis es schliesslich fast braun wurde. Nach eintägigem Einleiten wurde die Operation unterbrochen und die aufgefangene Salzsäure mittels Normalkalilauge titriert.

Falls sich Phosphorquecksilber, P^2Hg^3, gebildet hatte, mussten zur Sättigung der aus 2,71 g Quecksilberchlorid freigewordenen Salzsäure 20 ccm Normalkalilauge verbraucht werden. Es wurden aber nach dem ersten Tage nur 5,85 ccm, und nachdem noch einen zweiten Tag hindurch das Einleiten fortgesetzt worden war, noch 1 ccm, im ganzen also nur 6,85 ccm Normallauge gebraucht. Dementsprechend gab auch das im Cylinder verbliebene Reaktionsprodukt eine sehr starke Chlorreaktion, sodass ich aus beiden Gründen von einer weiteren quantitativen Bestimmung absehen konnte.

Da nun auf diesen Wegen, von denen der eine beim Arsen, der andere beim Antimon zu der betreffenden Quecksilberverbindung geführt hatte, Phosphorquecksilber, P^2Hg^3 nicht erhalten werden konnte, blieb mir nichts weiter übrig, als das Ausgangsmaterial für meine Versuche nach M. Granger[1]) aus Phosphorjodür und Quecksilber herzustellen.

II. Herstellung von Phosphorquecksilber.

Phosphorjodür P_2J_4.

Phosphorjodür erhielt ich in der von Corenwinder[2]) angegebenen Weise. 26 g gut abgetrockneter Phosphor wurden in ungefähr 700 ccm

1) A. a. O.
2) Ann. chim. phys. (3), **30**, 242.

Schwefelkohlenstoff gelöst und dieser Lösung allmählich 203,4 g Jod zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung hatten sich rote, tafelförmige Krystalle ausgeschieden. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge leitete ich über dieselben im Wasserbade einen trocknen Luftstrom, um den noch anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Aus der Mutterlauge wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Es hinterblieb noch eine beträchtliche Menge reines Phosphorjodür, sodass die Ausbeute fast quantitativ war. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 110°. Nachdem ich dieselben noch kurze Zeit im Exsiccator nachgetrocknet hatte, verarbeitete ich sie rasch zu Phosphorquecksilber, um einer Zersetzung in phosphorige Säure und Jodwasserstoff vorzubeugen.

Phosphorquecksilber P_2Hg_3.

Gemäss der Formel: $P_2J_4 + 5\,Hg = P_2Hg_3 + 2\,HgJ^2$ nahm ich auf je 20 g Phosphorjodür 35 g Quecksilber und erhitzte im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 280°—300° ungefähr 10 Stunden lang. Auch bei längerem Erhitzen trat nicht alles Quecksilber in Reaktion. Trotzdem ich im Verlaufe der Arbeit grosse Mengen darstellte und mich genau an die von Granger gegebene Vorschrift hielt, gelang es mir nur in wenigen Fällen, das von dem Autor als metallglänzende, braune Blättchen beschriebene Phosphid in dieser Form zu erhalten. Vereinzelt fanden sich solche Blättchen in dem hauptsächlich aus einer zusammengebackenen, braunen Masse, bestehenden Reaktionsprodukt vor. Dieses wurde zerrieben, durch Waschen mit Jodkaliumlösung vom Quecksilberjodid befreit und der rein braune Rückstand im Exsiccator getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das noch beigemengte Quecksilber durch sanftes Schütteln veranlasst, zu grösseren Tröpfchen sich zu vereinigen und diese dann mechanisch entfernt. Das zerriebene Phosphorquecksilber war sehr schwer, von brauner, am Lichte bedeutend nachdunkelnder Farbe.

III. Einwirkung von Aethyljodid auf Phosphorquecksilber.

Tetraäthylphosphoniumquecksilberjodid $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$.

15 g Phosphorquecksilber wurden mit der doppelten Menge Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf ungefähr 160° vier bis fünf Stunden erhitzt. Es hatte sich über zum Teil noch unzersetztes Phosphorquecksilber eine gelbe Krystallmasse gelagert; auch bemerkte ich sehr schön ausgebildete Krystalle von Quecksilberjodid in reichlicher Zahl. Eine vollständige Umwandlung des angewendeten Phosphorquecksilbers war nicht zu erzielen, da, wie spätere Versuche ergaben, sowohl bei höherem, wie auch längerem Erhitzen keine vermehrte,

sondern vielmehr eine verminderte Ausbeute entstand. Beim Oeffnen des Rohres verbrannten die ausströmenden Gase mit stark leuchtender, russender Flamme. Gleichzeitig machte sich ein unangenehmer Geruch nach Phosphorwasserstoffen bemerkbar. Das gebildete Quecksilberjodid wurde nach dem Abgiessen des überschüssigen Jodäthyls grösstenteils mechanisch entfernt, der Rückstand mit Alkohol-Aether gewaschen und dann mit heissem Aceton extrahiert. Aus diesem Auszug schied sich nach dem Erkalten und teilweisen Verdunsten des Acetons eine gelbe, krystallinische Masse ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Aceton-Alkohol erhielt ich kleine gelbe Nadeln, bisweilen auch derbere Blättchen, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Aceton leichter löslich waren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmolzen sie zu einer gelben, dann braunen Flüssigkeit, um sich schliesslich zu verflüchtigen.

Beim Verbrennen lieferte die Substanz, vermutlich wegen des hohen Jodgehaltes, keine übereinstimmenden Zahlen. Ich bestimmte daher von derselben Jod und Quecksilber und führte die vollständige Analyse mit dem Quecksilberchloriddoppelsalze aus. Das Jod bestimmte ich sowohl hier, wie auch später, in folgender Weise: Die in heissem Alkohol gelöste Substanz wurde mit überschüssigem Silberoxyd mehrere Stunden digeriert. Nach öfterem Dekantieren durch ein bei 100^0 getrocknetes Filter, behandelte ich den Rückstand, um Quecksilber- und Silberoxyd zu entfernen, unter Erwärmen mit Salpetersäure, die wenig verdünnt war. Das zurückbleibende Jodsilber wurde sodann in üblicher Weise gesammelt, getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz fein mit Wasser angerieben, einige Tropfen Ammoniak zugefügt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrstündigem Erwärmen auf $30-40^0$ sammelte ich das ausgeschiedene Schwefelquecksilber auf einem Filter, um es endlich nach Denner (a. a. O.) jodometrisch zu bestimmen. Bei einigen Analysen erhielt ich sofort oder auch beim Digerieren nicht schwarzes, sondern rotes Quecksilbersulfid. Dieses setzt sich aber mit Jodlösung ebenso vollständig um, nur etwas langsamer als jenes.

Bei der Analyse verbrauchten 0,3541 g Substanz 11,95 ccm $^1/_{10}$-N.-Jodlösung = 0,1195 g Hg.

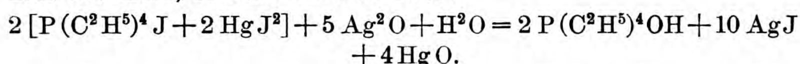
0,3125 g Substanz lieferten 0,3083 g Jodsilber = 0,1666 g J.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 33,91	33,74 %
J = 53,62	53,31 „

Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $P(C^2H^5)^4OH$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz wurde in Alkohol gelöst und einige Stunden mit Silberoxyd digeriert. Zuerst trübte sich die Lösung

milchig, wurde aber bald klar. Das stark alkalische Filtrat enthielt kein Jod mehr, sondern die freie Base:



$$2\,[P(C^2H^5)^4J + 2\,HgJ^2] + 5\,Ag^2O + H^2O = 2\,P(C^2H^5)^4OH + 10\,AgJ + 4\,HgO.$$

Beim Eindunsten hinterblieb eine krystallinische Masse, welche durch gelöstes Silber etwas dunkel gefärbt war. Aus diesem Grunde, und da sie sehr hygroskopische Eigenschaften aufwies, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Tetraäthylphosphoniumchlorid $P(C^2H^5)^4Cl$.

Die Lösung der freien Base neutralisierte ich mit Salzsäure. Es fiel Chlorsilber aus, da die Base Silber in Lösung gehalten hatte. Das Filtrat hinterliess beim Eindunsten eine hygroskopische Krystallmasse, die sich nicht zur Analyse eignete. Ich verwandelte daher dieses Chlorid in sein Quecksilberchloriddoppelsalz.

Tetraäthylphosphoniumquecksilberchlorid $P(C^2H^5)^4Cl \cdot 2\,HgCl^2$.

Auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zur alkoholischen Lösung des Chlorids fiel ein kleinkrystallinischer Niederschlag, den ich in heissem Wasser löste. Beim Erkalten schied sich das Salz in weissen Nädelchen aus, die leicht in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether waren.

Die Analyse dieser Verbindung wurde vollständig durchgeführt. Das Quecksilber bestimmte ich in der schon erwähnten Weise, Chlor nach Volhard, und zwar teils direkt, teils nach dem Zerstören mit Natriumkarbonat. Der Phosphor wurde nach Carius bestimmt, nachdem der Versuch, ihn durch Glühen mit Natriumkarbonat und Quecksilberoxyd zu bestimmen, zu niedrige Werte ergeben hatte. Um bei der Verbrennung das Quecksilber nicht in die Vorlagen gelangen zu lassen, wurde ein Rohr verwendet, welches reichlich fünfzehn Centimeter aus dem Ofen herausragte und in diesem Teile mit einem Gemisch aus Asbest und Blattgold beschickt war.

Es wurden folgende Werte erhalten:

1. 0,2305 g Substanz verbrauchten 15,85 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,05627 g Cl.
2. 0,2987 g Substanz verbrauchten 20,85 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,07402 g Cl.
3. Das aus derselben Substanz gefällte HgS erforderte 16,46 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,1646 g Hg.
4. 0,2121 g Substanz lieferten 0,0534 g H^2O und 0,1014 g CO^2.
5. 0,9437 g Substanz gaben 0,1395 g $Mg^2P^2O^7$ = 0,03878 g P.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4Cl \cdot 2HgCl^2$:	Gefunden:
Cl = 24,49	24,41; 24,78 %
Hg = 55,21	55,10 %
C = 13,25	13,04 „
H = 2,76	2,79 „
P = 4,28	4,11 „

Tetraaethylphosphoniumgoldchlorid $P(C^2H^5)^4Cl \cdot AuCl^3$.

Fügt man zur wässrigen Lösung des Chlorides Goldchloridlösung, so fällt ein gelber Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Salz fast würfelförmige Krystalle, aus siedendem Wasser dagegen schöne goldglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 179° liegt.

Bei der Analyse hinterliessen 0,2086 g der bei 100° getrockneten Substanz 0,0849 g Gold.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4AuCl^4$:	Gefunden:
Au = 40,45	40,69 %.

Tetraaethylphosphoniumplatinchlorid $[P(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$.

Auch dieses Salz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässerigen Lösung von Tetraaethylphosphoniumchlorid als orangegelber Niederschlag. Aus siedendem Wasser krystallisiert es in wohlausgebildeten Oktaëdern, die in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind. Bei 260° schmolz es noch nicht. Da sich beim Glühen Platin mit den Phosphordämpfen verflüchtigte, so musste die Substanz zur Bestimmung des Platingehaltes zuvor durch Glühen mit Natriumkarbonat zerstört werden. Nach dem Auflösen der Schmelze wurde das Platin auf einem Filter gesammelt und schliesslich stark geglüht, das Filtrat aber zur Chlorbestimmung benutzt.

Hierbei ergaben 0,3133 g der bei 100° getrockneten Substanz 0,0877 g Platin und 0,0945 g Chlor.

Berechnet für $[P(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$:	Gefunden:
Pt = 27,72	27,99 %
Cl = 30,38	30,16 „

IV. Zum Vergleiche aus Tetraaethylphosphoniumjodid hergestellte Tetraaethylphosphoniumverbindungen.

Tetraaethylphosphoniumjodid $P(C^2H^5)^4J$.

10 g Triaethylphosphin löste ich nach der Angabe von A. W. Hofmann[1]) in Aether. Hierzu fügte ich eine aetherische Lösung von 14 g Jodaethyl. Man muss sich hüten, das Triaethylphosphin auch nur kurze Zeit der Einwirkung der Luft auszusetzen, da es sich ungemein leicht zu Triaethylphosphinoxyd oxydiert. Beim

1) Annalen **104**, 15.

Zusammenbringen der erwähnten Lösungen trat sofort eine weisse Fällung ein. Bei längerem Stehen schieden sich ausserdem grössere und kleinere Krystalle ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich das Salz in grossen, derben Krystallen.

Bei der Analyse lieferten 0,4235 g Substanz 0,3614 g Jodsilber = 0,1954 g Jod.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4J$:	Gefunden:
J = 46,25	46,14 %.

Tetraaethylphosphoniumquecksilberjodid $[P(C^2H^5)^4J]^2 \cdot HgJ^2$.

Die alkoholische Lösung des Tetraaethylphosphoniumjodids lieferte auf Zusatz einer Auflösung von Quecksilberjodid in Alkohol einen feinen Niederschlag, der aus heissem Alkohol leicht in schönen, fast farblosen Blättchen krystallisierte, welche bei 202° schmolzen. Schon das Aeussere der Substanz wies darauf hin, dass hier nicht das gesuchte Quecksilberjodiddoppelsalz $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$ vorlag und die Bestimmung des Quecksilbergehaltes bewies, dass es sich um ein Doppelsalz der Formel $[P(C^2H^5)^4J]^2HgJ^2$ handelte.

Das aus 0,3932 g Substanz erhaltene HgS erforderte 7,85 ccm 1/10 N.-Jodlösung = 0,0785 g Hg.

Berechnet für $[P(C^2H^5)^4J]^2HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 20,00	19,97 %.

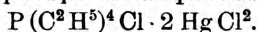
Tetraaethylphosphoniumquecksilberjodid $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$.

Da das aus Phosphorquecksilber gewonnene Quecksilberjodiddoppelsalz unter Druck und in einem anderen Lösungsmittel hergestellt war, so versuchte ich das obige Salz $[P(C^2H^5)^4J]^2HgJ^2$ in das an Quecksilberjodid reichere zu verwandeln, indem ich es ähnlichen Verhältnissen aussetzte. Ich schmolz es deshalb mit Jodaethyl und Quecksilberjodid in ein Druckrohr ein und erhitzte dann mehrere Stunden auf 160°. Nach dem Erkalten zeigte sich neben schön ausgebildeten Krystallen von Quecksilberjodid eine gelbe, krystallinische Masse. Diese wurde aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert und nunmehr in gelben Nadeln erhalten, welche in ihrem Aeusseren der gesuchten Verbindung völlig entsprachen. Der Schmelzpunkt lag bei 117°. Das Gewicht betrug, trotz der durch das Umkrystallisieren unumgänglichen Verluste, bedeutend mehr, als das angewendete, was schon für eine Aufnahme von Quecksilberjodid sprach. Die Analyse bestätigte die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

0,5793 g Substanz erforderten 19,55 ccm 1/10 N.-Jodlösung = 0,1955 g Hg
0,6737 „ „ „ 23,00 „ 1/10 „ = 0,2300 „ Hg

Berechnet für $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 33,91	33,75; 34,14 %.

Tetraaethylphosphoniumquecksilberchlorid



$P(C^2H^5)^4Cl \cdot 2\,HgCl^2$.

Aus Tetraaethylphosphoniumjodid wurde durch Behandeln mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt. Sobald eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr gab, neutralisierte ich das Filtrat mit Salzsäure. Auch jetzt fiel Chlorsilber aus, da die Base etwas Silber gelöst hatte. Die Lösung des Tetraaethylphosphoniumchlorids dampfte ich stark ein, nahm mit Alkohol auf und versetzte mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Der ausgefallene weisse Niederschlag krystallisierte aus Wasser in weissen Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 130°.

Bei der Analyse gebrauchte das aus 0,4356 g gefällte HgS 23,95 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,2395 g Hg.

Die im Filtrat vom HgS befindliche Salzsäure band 29,80 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,1058 g Cl.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4Cl \cdot 2HgCl^2$:	Gefunden:
Hg = 55,21	54,98 %
Cl = 24,49	24,28 „

Tetraaethylphosphoniumgoldchlorid $P(C^2H^5)^4Cl \cdot AuCl^3$.

In der Lösung des Tetraaethylphosphoniumchlorids entstand auf Zusatz von Goldchloridlösung ein feiner, gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisiert, sich in schönen, gelben Nadeln ausschied. Dieses Salz glich äusserlich und in seinen Löslichkeitsverhältnissen völlig dem aus Phosphorquecksilber erhaltenen Goldsalze. In demselben Apparate nebeneinander erhitzt, schmolzen beide Präparate bei 179°.

Beim Glühen hinterliessen 0,2639 g Substanz 0,1071 g Gold.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4AuCl^4$:	Gefunden:
Au = 40,45	40,58 %.

Durch diese Versuche dürfte die Identität der durch Einwirkung von Jodaethyl auf Quecksilberphosphid erhaltenen Verbindungen mit den bekannten Tetraaethylphosphoniumverbindungen erwiesen sein. Es ist damit eine neue Methode der Darstellung tetraalkylierter Phosphoniumverbindungen gefunden. Ich habe die Anwendbarkeit der Methode noch für das Jodmethyl erprobt.

V. Einwirkung von Methyljodid auf Phosphorquecksilber.

Tetramethylphosphoniumquecksilberjodid $P(CH^3)^4 \cdot 2HgJ^2$.

Phosphorquecksilber wurde mit der doppelten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre etwa vier Stunden auf 140—150° erhitzt.

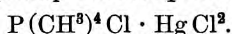
Auch hier erhielt ich eine gelbe Krystallmasse, die sich über noch unzersetztes Phosphorquecksilber gelagert hatte. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise, wie bei der Aethylverbindung. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhielt ich bei langsamem Erkalten das Salz in derben, gelben, prismatischen Krystallen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der entsprechenden Aethylverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech erhält man eine rotbraune Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen unter heftiger Reaktion und Ausstossen von Joddämpfen zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,5086 g Substanz verlangten 18,00 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,1800 g Hg
0,3748 „ „ gaben 0,3911 g Jodsilber = 0,2114 g J.

Berechnet für $P(CH^3)^4J \cdot 2HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 35,60	35,39 %
J = 56,29	56,41 „

Tetramethylphosphoniumquecksilberchlorid



$P(CH^3)^4Cl \cdot HgCl^2$.

Um die freie Base herzustellen, verrieb ich das Quecksilberjodiddoppelsalz mit feuchtem Silberoxyd, nahm mit Alkohol auf und erwärmte einige Zeit. Das stark alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure gesättigt, von dem dabei abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert und mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Der sich sofort ausscheidende mikrokrystallinische Niederschlag wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert und so in weissen Nadeln erhalten. Das Salz ist leicht in heissem Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 249°. Auch von dieser Verbindung wurde die Analyse vollständig durchgeführt.

1. 0,2697 g Substanz erforderten 13,65 ccm $^1/_{10}$-N.-Jodlösung = 0,1365 g Hg.
2. Das Filtrat vom HgS erforderte 20,48 ccm $^1/_{10}$-N.-Silberlösung = 0,0727 g Cl.
3. 0,2406 g Substanz verlangten 18,36 ccm $^1/_{10}$-N.-Silberlösung = 0,065178 g Cl.
4. 0,4122 g Substanz ergaben 0,1091 g H^2O und 0,1788 g CO^2.
5. 0,7821 g Substanz lieferten 0,2138 g $Mg^2P^2O^7$ = 0,05944 g P.

Berechnet für $P(CH^3)^4Cl \cdot HgCl^2$:	Gefunden:
Cl = 26,79	26,96; 27,09 %
Hg = 50,32	50,61 %
C = 12,08	11,83 „
H = 3,02	2,94 „
P = 7,79	7,60 „

Tetramethylphosphoniumplatinchlorid $[P(CH^3)^4Cl]^2 \cdot PtCl^4$.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des Chlorids der Base entstand ein feinpulveriger, gelber Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhielt ich kleine, gelbe Oktaëder, die in Alkohol und Aether unlöslich waren und bis 260° noch nicht schmolzen.

0,4256 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,1409 g Pt.

Das Filtrat gebrauchte 43,05 ccm $^1/_{10}$-N.-Silberlösung = 0,15283 g Cl.

Berechnet für $[P(CH^3)^4Cl]^2PtCl^4$:	Gefunden:
Pt = 32,99	33,10 %
Cl = 36,10	35,91 „

Tetramethylphosphoniumgoldchlorid $P(CH^3)^4Cl \cdot AuCl^3$.

Die alkoholische Lösung des Tetramethylphosphoniumchlorids, mit Goldchlorid versetzt, liess einen gelben Niederschlag fallen, der in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich war. Aus siedendem Wasser krystallisierten beim Erkalten gelbe Nadeln. Die Substanz schmolz, auf dem Platinblech erhitzt, zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Im Schmelzpunktsröhrchen war sie oberhalb 260° noch nicht geschmolzen.

Beim Glühen hinterliessen 0,2765 g Substanz 0,1270 g Au.

Berechnet für $P(CH^3)^4AuCl^4$:	Gefunden:
Au = 45,75	45,92 %.

Bonn, den 30. Dezember 1899.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber die Natur der Klunge'schen Aloë-Reaktionen und die Oxydations-Wirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen.

Von Ed. Schaer.

(Vorläufige Mitteilung).

(Eingegangen den 3. I. 1900.)

Anlässlich einer kritischen Uebersicht über die Aloë-Reaktionen von K. Heuberger[1]) in Bern finden sich auch die verschiedenen s. Z. von A. Klunge aufgefundenen und empfohlenen Aloë- bezw. Aloin-

[1]) Siehe „Zur Aufklärung der Aloëreaktionen“. Schw. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 506.

Reaktionen besprochen, welche zur Erkennung der Aloë sowie zur Untersuchung diverser Aloësorten und Aloinarten verwendbar sind.

Von den drei, in der Litteratur auch als Cuproilona-Reaktionen bezeichneten Reaktionen Klunge's erinnern zwei, nämlich die von Heuberger als „Halogenid-Reaktion“ erwähnte (rotviolette Färbung der mit Kupfersulfatlösung versetzten Aloë- bezw. Aloinlösung nach Zusatz von etwas löslichem Haloidsalz und wenig Alkohol), sowie die sog. „Cyanreaktion“ (rot-violette Färbung der kupfersalzhaltigen Aloinlösung nach Zusatz von etwas Cyanwasserstoff) in auffälligem Grade an das bekannte eigentümliche Verhalten, welches stark verdünnte Kupferoxydsalze in Gegenwart gewisser Substanzen, namentlich verschiedener Cyanverbindungen, zu gelöstem Guajakharze zeigen. Diese Verhältnisse sind von mir schon vor Jahren in eingehendster Weise dargelegt worden[1]) und andrerseits hat Klunge in seinen die genannten Aloëreaktionen betreffenden Aufsätzen[2]) bereits auf die Analogien zwischen seiner Aloë-Cyanreaktion und der „Guajak-Kupfer-Reaktion“ kurz hingewiesen.[3])

Da nun aber bei der Aloë-Cyanreaktion lediglich der Cyanwasserstoff erwähnt wird, die Guajak-Kupfer-Reaktion dagegen zahlreichster Modifikationen fähig ist, d. h. durch Kupfersalze unter Mitwirkung sehr verschiedener Cyanverbindungen (im weiteren Sinne des Wortes), namentlich auch durch verschiedene Cyanverbindungen des Kupfers selbst hervorgerufen wird, so schien mir eine nähere Untersuchung der Aloë-Reaktionen von Klunge, unter Berücksichtigung der einzelnen s. Z. von Schönbein und mir beschriebenen Guajak-Kupfer-Reaktionen erwünscht zu sein.

Nachstehend sollen zunächst einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die im Anschluss an die oben zitierte Arbeit von Heuberger vielleicht nicht ohne Interesse sein dürften. Es wurden zu diesen

---

1) Siehe bes. Schw. Wschr. f. Pharm. 1868, S. 125; Wittstein's V. J. Schr. f. prakt. Pharm. 1869, II; Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S. 730 u. 1870, S. 21; Fresenius Ztschr. f. analyt. Ch. 1874, I; Forschgsbr. über Nahrgsm., Hygiene, Pharmakogn. u. for. Chemie, herg. v. Hilger, 1896, I.

2) Siehe Schweiz. Wschr. f. Pharm. 1882, S. 497 und 1883, S. 2.

3) Klunge zeigt u. a. dass die früher zur Prüfung des Kirschwassers (Kirschbranntweins) benutzte sog. Guajakprobe auch mit einer Aloinlösung angestellt werden kann, insofern letztere durch Zusatz eines zugleich Blausäure und kleine Kupfermengen enthaltenden Kirschwassers gerötet wird. Im weitern wird von K. nachgewiesen, dass das Aloin, ähnlich wie Guajakharz, auch zu einer Blutprobe verwendet werden kann, da eine Aloinlösung, mit sog. ozonisiertem Terpentinöl und Spuren von Blut zusammen gebracht, sich rotviolett färbt, während bekanntlich unter gleichen Umständen Guajakharz stark gebläut wird.

Versuchen lediglich schwach alkoholhaltige wässerige Barbados-Aloin-(Barbaloin)-Lösungen verwendet, da dieses Aloin allein in besonders charakteristischer Weise die bei den Reaktionen mit Kupfersalz und Haloidsalz oder Blausäure auftretende rötlichviolette Färbung aufweist.

Dass es sich bei den beiden erwähnten Klunge'schen Aloëreaktionen um analoge Oxydationswirkungen von Kupfersalzen handelt, wie sie unter bestimmten Bedingungen bei der Guajak-Kupfer-Reaktion auf Blausäure (oder bei der Guajak-Blausäure-Reaktion auf Kupfer) vor sich gehen, ergiebt sich schon aus der grossen Aehnlichkeit der oben als „Halogenid-Reaktion" und „Cyanreaktion bezeichneten Erscheinungen, d. h. aus der nahen Uebereinstimmung der rötlich-violetten bis kirschroten Färbungen, welche bei beiden Reaktionen auftreten. Nachdem ich s. Z. (s. o. Note 2) die auch von Schönbein bearbeitete sog. Pagenstecher'sche Reaktion bereits genauer zu kennen und in den Satz zusammenfassen zu können glaubte, dass die verschiedenen Cuprisalze in den jeweiligen Verdünnngen, in welchen sie sich der Guajakharzlösung gegenüber indifferent verhalten, durch relativ geringe Mengen löslicher Cyanide, Ferro- und Ferridcyanide, Sulfocyanide und Nitroprusside zur Bläuung der Harztinktur, d. h. der darin enthaltenen Guajakonsäure veranlasst werden, ermittelte ich die Thatsache, dass eine solche Wirkung nicht allein den Cyanverbindungen, sondern, wenngleich in schwächerem Masse, auch den sämtlichen löslichen Haloidsalzen, sowie dem Ammoniak zukommt,[1]) ein Verhalten, welches mir, insoweit es die genannten Salze betrifft, bis heute unerklärlich geblieben ist, da sich keiner der scheinbar nahe liegenden Erklärungsversuche als stichhaltig erwies. Da nun zweifellos alle unter den gemeinsamen Begriff der Guajak-Kupfer-Cyanreaktion gehörigen Bläuungen des Guajakharzes Oxydationserscheinungen (unter Bildung des Guajakonsäureozonides) darstellen und alles dafür spricht, dass es sich auch bei den hier zu besprechenden Klunge'schen Aloëreaktionen um die Bildung eines eigentümlich gefärbten Oxydationsproduktes des Aloins handelt, so muss angenommen werden, dass die Kupfersalze hinsichtlich der Bedingungen, welche eine intensive und spezifische Oxydationswirkung herbeiführen, sich dem Barbaloin gegenüber in analoger Weise verhalten, wie gegen gewisse Bestandteile des Guajakharzes, wenn auch die Färbung und chemische Natur des Oxydationsproduktes in beiden Fällen noch so sehr differieren mögen. Mit dieser Annahme steht zunächst die schon bekannte Thatsache im Einklang, dass in den mit Kupfersalz bezw. Kupfersulfat versetzten Aloinlösungen einerseits durch Haloidsalze, andrerseits durch Cyanwasser-

[1]) Siehe d. Aufsatz in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1874, I.

stoff (oder durch mit Essigsäure neutralisierte lösliche Cyanide) dieselbe rötlichviolette Farbe erzeugt wird.[1]) An diese Erfahrung anschliessend war nunmehr zu untersuchen, wie sich das Aloin nach Zusatz kleiner Mengen von Kupfersalz denjenigen Cyanverbindungen gegenüber verhält, welche mit Guajakharzlösung und verdünnten Kupferlösungen zusammengebracht, die Bildung von Guajakblau, d. h. die Oxydation eines Harzbestandteiles veranlassen. Indem ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf den Inhalt der verschiedenen Abhandlnngen über die Guajak-Kupfer-Reaktionen (s. erste Fussnote 2) verweise, mag hier in Kürze als Hauptergebnis mitgeteilt werden, dass auch hinsichtlich derjenigen Cyanverbindungen, welche neben Cyanwasserstoff die Rötung der kupferhaltigen Aloinlösungen herbeizuführen vermögen, die grösste Aehnlichkeit mit den Verhältnissen der Guajak-Kupfer-Reaktion besteht. Wie weitgehend diese Analogie ist, ob es sich um eine annähernde oder vollständige Uebereinstimmung handelt, muss noch durch weitere Versuche, über die später zu berichten sein wird, festgestellt werden und es ist deshalb diese Mitteilung anch nur als eine vorläufige bezeichnet worden.

Nachdem ich mich zunächst durch Vorversuche, bei welchen Barbaloin-Lösungen von 1 pro Mille Gehalt teils mit 1%iger, teils mit $^1/_{10}$%iger Kupfersulfatlösung und sodann mit schwächeren Haloidsalzlösungen oder mit Cyanwasserstoff (Verdünnungen von 1 bis $^1/_{10}$%) versetzt wurden, von der Richtigkeit der Klunge'schen Beobachtungen überzeugt hatte, wurden die verschiedenen anderen Cyanverbindungen herbeigezogen und dabei konstatiert, dass dieselben löslichen Salze, welche bei der Guajak-Kupfer-Reaktion die gleiche Blaufärbung veranlassen wie Cyanwasserstoff und Cyanide, auch in der kupfersalzhaltigen Aloinlösung die charakteristische amethystfarbene bis kirschrote Reaktion hervorrufen. Es sind dies die Ferrocyansalze, die Sulfocyanide und Nitroprusside, welche, auch nur in kleinen Mengen zu der kupferhaltigen Aloinlösung gesetzt, dieselbe Färbung entstehen lassen, wie die Haloidsalze, Cyanwasserstoff oder mit etwas Essigsäure versetzte Cyankaliumlösung. Wie s. Z. von Schönbein und dem Verfasser gezeigt worden ist, ist bei der Blaufärbung kupferhaltiger Guajakharzlösung durch die eben genannten Cyanverbindungen die Wirkung auf die Bildung der Ferrocyanide, Sulfocyanide und Nitroprusside des Kupfers zurückzuführen, von welchen aus Cuprisalzen gefällten Verbindungen die Erfahrung lehrt, dass dieselben die Guajak-

---

[1]) Die oben berührte Wirkung des Ammoniaks bei Guajak-Kupfer-Reaktionen ist hier nicht weiter berücksichtigt worden, da Aloëlösungen schon durch Ammoniak allein in ihrer Färbung verändert werden.

harzlösung zu bläuen vermögen. In besonders intensivem Grade ist dies bei Kupfersulfocyanid der Fall, von welchem winzige Mengen genügen, um die besagte Tinktur tiefblau zu färben. Selbst das nach Ausfällung von Kupfersalz mit leichtem Ueberschuss von Schwefelcyankalium oder -Ammonium erhaltene gelbgrüne Filtrat, welches nur wenig gelöstes Schwefelcyankupfer enthält, vermag die Guajaklösung noch stark zu bläuen. In ebenso energischer Weise verändert das Kupfersulfocyanid auch die Aloinlösung, wenn dieselbe mit kleinen Mengen desselben geschüttelt und sodann filtriert wird, wie denn auch in der etwas kupfersalzhaltigen Aloinlösung schon wenige Tropfen einer mässig verdünnten Lösung eines Rhodansalzes eine schöne violettrote Färbung hervorrufen.

In welcher Weise sich gewisse organische Cyanide und Sulfocyanide, die, wie ich früher gezeigt habe, ebenfalls das Guajakharz unter Mitwirkung verdünntester Kupferlösungen zu bläuen vermögen, zu kupfersalzhaltigen Aloinlösungen verhalten, wird Gegenstand besonderer Versuche sein müssen. Ein anderer Punkt möge aber schon jetzt hervorgehoben werden, weil derselbe einen auffälligen Unterschied in dem Verhalten der Kupfersalze zu Guajakharz (Guajakonsäure) und zu Aloin (Barbaloin) betrifft. Während nach längst bekannt gewordenen Beobachtungen, die freilich gelegentlich übersehen worden sind, das gelöste Guajakharz (bezw. die das Guajakblau liefernde Guajakonsäure) durch stärkere Kupfersalzlösungen direkt gebläut werden (wobei für die verschiedenen löslichen Kupfersalze die Verdünnungsgrenzen der Aktivität sehr erheblich variieren), vermag, wie die eine der von Klunge empfohlene Aloë-Reaktion zeigt, das Kupfersulfat auch in relativ konzentrierteren Lösungen die Aloë- bezw. Aloinlösungen keineswegs amethystrot zu färben, vielmehr nimmt durch solchen Zusatz eine bis zur strohgelben Färbung oder bis zur Farblosigkeit verdünnte Aloinlösung nur eine deutlich kanariengelbe, leicht ins Grünliche ziehende Färbung an, so dass wohl zweifellos anzunehmen ist, dass die Kupfersalze der Aloinlösung gegenüber bei Gegenwart von Cyanverbindungen eine andere bezw. oxydierende Wirkung äussern, als ohne die letzteren für sich allein. Um jedoch die Beziehungen, d. h. die Analogien und Unterschiede zwischen der Aloin-Kupfer-Reaktion und der Guajak-Kupfer-Reaktion eingehend und sicher festzustellen, werden noch zahlreiche weitere Versuche mit anderen Kupfersalzen der verschiedensten Konzentrationen notwendig sein.

Dass aber in gleicher Weise, wie bei den verschiedenen Guajak-Kupfer-Reaktionen auch bei den Klunge'schen Aloin-Reaktionen mit Kupfersulfat und Haloidsalz oder Cyanwasserstoff das auftretende intensiv gefärbte Produkt als ein Oxydationsprodukt, durch Sauerstoff-

Anlagerung an das Aloin entstehend, zu betrachten ist, geht aus einigen anderen Thatsachen hervor, welche hier zum Schlusse noch angeführt werden mögen. Es lassen sich die beschriebenen Färbungen der Aloinlösungen auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorrufen, wenn gleichzeitig sog. „ozonübertragende Substanzen" (Schönbein) beigefügt werden. Während Aloinlösung durch reines Wasserstoffsuperoxyd auch nach längerem Kontakte keine Veränderung erleidet, tritt dagegen nach kürzester Zeit die violettrote Färbung ein, sobald gleichzeitig kleine Mengen von Platinmohr oder Blutfarbstoff[1]) oder gewissen pflanzlichen Enzymen[2]) zugesetzt worden sind. Die Färbung, welche die Aloinlösung hierbei annimmt, ist von der derjenigen nicht zu unterscheiden, welche durch Zusatz von Kupfersalz und etwas Blausäure entsteht. Merkwürdiger Weise gelingt es unter den von mir bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht, die Färbung der Aloinlösung auch durch Wasserstoffsuperoxyd und kleinste Mengen Ferrosalz oder basisches Bleisalz hervorzurufen, während das Superoxyd, selbst in verdünntester Lösung, bei Gegenwart dieser beiden sauerstoffübertragenden Materien bläuend auf Guajakharzlösung sowie auf Jodkalium-Stärkelösung wirkt. Eine direkte Oxydation bezw. Rotfärbung der Aloinlösung lässt sich auch durch Behandlung mit Bleisuperoxyd erzielen; sie erfolgt jedoch durchaus nicht mit wässriger, sondern nur mit alkoholischer Aloinlösung, welche, mit etwas Bleisuperoxyd nur wenige Minuten lang geschüttelt und filtriert, die charakteristische violettrote Farbe der oxydierten Aloinlösungen zeigt. Versuche mit anderweitigen Oxydationsmitteln werden nun im Anschluss an diese ersten Beobachtungen vorgenommen werden.

Mit dem bei Einwirkung oxydierender Substanzen auf Guajakharz entstehenden Guajakblau, welches durch seine schon von Schönbein nachgewiesene Verwendbarkeit zur Auffindung pflanzlicher und tierischer „Oxydasen" neuerdings an Interesse gewonnen hat, zeigt die in Aloinlösungen entstehende und ohne Zweifel stark färbende

---

[1]) Schon Klunge hat, wie erwähnt, 1882/83 (l. c.) darauf hingewiesen dass die Aloëlösung auch zum Blutnachweise statt Guajak Verwendung finden könne, in dem eine auch nur wenig Blutfarbstoff enthaltende Lösung bei Zusatz von ozonisiertem Terpentinöl und Aloëlösung Rotfärbung der letztern bewirkt.

[2]) Zu meinen Versuchen habe ich vorläufig das von mir vor einigen Jahren aufgefundene Oxydationsferment der Phytolacca decandra benützt (vergl. Verhandlg. d. naturf. Ges. in Zürich 41 (1896), Festschr. z. Schweiz. Naturf.-Versammlung in Zürich 1896); doch ist nicht daran zu zweifeln, dass auch andere Enzyme, wie z. B. Malzferment, Speichelferment u. s. w. analoge Wirkung äussern.

violettrote Materie, die man als Aloinrot bezeichnen könnte, auch insofern Aehnlichkeit, als sie wie jenes durch eine Anzahl reduzierender anorgan. und organ. Materien zerstört, bezw. reduziert wird, so dass die rot gefärbten Aloinlösungen durch solche Körper bald rascher bald langsamer gebleicht werden, d. h. eine hellgelbe Färbung annehmen. Zu diesen reduzierenden Substanzen gehören beispielsweise das Pyrogallol, die Gallusgerbsäure, das Morphin, schweflige Säure, Thiosulfate etc. Ob auch noch anderweitige Analogien zwischen dem „Aloinrot" und dem von Schönbein als Guajak-Ozonid bezeichneten (richtiger Guajakonsäure-Ozonid zu nennenden) „Guajakblau" bestehen, wird die weitere Untersuchung lehren.

Jedenfalls haben mich die vorstehenden Erfahrungen in dem Vorhaben bestärkt, die Oxydationswirkung der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen, sowie auch die s. Z. von Schönbein und mir beschriebenen Oxydationswirkungen des Chinons (Benzochinons) weiter zu verfolgen. —

Strassburg, im Januar 1900.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Ueber Telfairia-Oel.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 8. I. 1900.)

Auf Veranlassung des Direktors der Botanischen Zentralstelle für die Kolonieen am Königl. Botanischen Garten zu Berlin, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Engler, habe ich vor circa einem Jahre eine aus Ostafrika eingesandte Oelsaat, von Telfairia pedata Hook herrührend, auf ihren Oelgehalt geprüft und die üblichen Konstanten des aus den Samen durch Pressen gewonnenen Oeles bestimmt.

Die in Untersuchung genommenen Samen dieser Telfairia-Spezies, eines kürbisartigen Gewächses, auf Kisuaheli für gewöhnlich Kwemme, in Useguha Lukungu genannt, stammten von einer grösseren Sendung, die Herr Direktor Erick aus der Umgebung Kwais in Usambara einschickte. G. Volkens[1]) macht über die Pflanze folgende Angaben von allgemeinerem Interesse:

---

[1]) Notizbl. des Kgl. Botanischen Gartens und Museums zu Berlin 1898 No. 15 S. 199.

Die Pflanze, die als Schlinggewächs bis in die höchsten Bäume hinaufklettert und sie schliesslich laubenartig dicht überkleidet, ist wohl über den grössten Teil Ostafrikas verbreitet, da sie von den Eingeborenen der verschiedensten Stämme in eine Art von Halbkultur genommen wird. Sie säen sie in der Nähe ihrer Hütten am Stamme von Bäumen aus, um eines jederzeit leicht zu erlangenden Vorrats von Samen dauernd gewiss zu sein. Die Samenkerne verzehren sie roh oder geröstet; die ganzen ungeöffneten Samen benutzen sie auch zum Glätten ihrer Thonkrüge. Einer Anpflanzung im Grossen und damit einer Massengewinnung der Oelsaat steht also kein Hindernis im Wege. Selbst in den Gewächshäusern des Berliner Botanischen Gartens und anderwärts haben die Samen fast sämtlich gut gekeimt und stattliche Pflanzen geliefert. —

Ob ein Export der Samen nach Deutschland sich als rentabel erweisen würde, um das daraus gewonnene fette Oel zu Speisezwecken vielleicht an Stelle des Olivenöls zu benutzen, sollte nun eine Qualitätsprüfung des Oeles ergeben. Ein vom Verein deutscher Oelfabriken zu Mannheim erstattetes Gutachten lautet dahin, dass eine Einführung der Saat im Grossen nach Europa nicht eher zu empfehlen sei, als bis geeignete Maschinen für die schwierige Trennung von Kern und Schale erfunden bezw. konstruiert wären. Mein auf Grund der chemischen Prüfung gewonnenes Urteil bestand darin, dass das Telfairia Oel hinsichtlich Beschaffenheit und Geschmack so starke Abweichungen vom Olivenöl zeigt, dass eine Substituierung dieses durch Telfairia-Oel für Speisezwecke nicht in Frage kommen kann.

Den Bericht über meine damalige Untersuchung des Oeles habe ich in dem Notizblatt des Königl. Botanischen Gartens und Museums zu Berlin 1898, No. 15, S. 196 niedergelegt. Da diese Zeitschrift nur einem verhältnismässig kleinen Kreise meiner Fachgenossen zugänglich ist, so mag im Folgenden der wesentliche Inhalt jener Mitteilung nochmals kurz wiedergegeben sein.

Eine chemische Analyse der Samen ist vor einer Reihe von Jahren bereits von Dr. H. Gilbert[1]) ausgeführt worden. Hiernach enthalten die ganzen Samen:

Wasser	6,56 %
Asche	2,04 „
Fett	36,02 „
Proteïn	19,63 „
Holzfaser	7,30 „
Stickstofffreie Bestandteile	28,45 „
	100,00 %

[1]) Jahrbuch der Hamburger Wissenschaftl. Anstalten IX, 1891 und Sadebeck's Tropische Nutzpflanzen Ostafrikas S. 19.

Meine gemeinsam mit Herrn Apotheker Fendler im hiesigen Institut ausgeführte Analyse der Samen hat folgende Resultate zu Tage gefördert:

Zehn Stück der aus einem sehr festen maschigen Bastgewebe, aus einer harten Schale und dem Kern bestehenden Samen wogen 85 g, wovon entfielen

auf das Bastgewebe	6 g =	7,06 %
„ die Schalen . .	28 g =	32,94 „
„ den Kern . . .	51 g =	60,00 „
		100,00 %

Der Kern enthielt 3,95 % Feuchtigkeit (durch Austrocknen bei 105° C. im Trockenschrank ermittelt) und gab bei der Extraktion mit Aether im Soxhlet-Apparat an den Aether 64,71 % fettes Oel ab. Berechnet man unter Berücksichtigung der oben erhaltenen Zahlen auf die ganzen, also noch mit Schalen und Bastgewebe bekleideten Samen, so enthalten diese 33 % fettes Oel, welche Zahl mit der von Gilbert ermittelten Uebereinstimmung zeigt.

Zur Prüfung des fetten Oeles selbst konnte das durch Extraktion mit Aether gewonnene Produkt nicht benutzt werden, da der Aether eine kleine Menge des die Samenkerne überziehenden Farbstoffes, auch etwas Bitterstoff aufnimmt.

Es wurden daher 2 Kilo der Kerne vom fetten Oel durch Pressen befreit und hierbei 870 g Oel = 43,5 % gewonnen. Das Oel, welches anfangs eine dem Leinöl ähnelnde dunkle Farbe besass, blasste schon nach Verlauf weniger Tage und bildet nach der Filtration ein hellgelbes, angenehm riechendes, aber etwas weichlich schmeckendes Liquidum, das trotz der warmen Sommertemperatur alsbald eine flockige Abscheidung von Glyceriden zeigte.

Die von dem Telfairia-Oel bestimmten chemischen Konstanten weichen von denjenigen des wichtigsten Speiseöls, des Olivenöls, sehr bemerkenswert ab.

Das Telfairia-Oel ergab folgende Konstanten:

Spezifisches Gewicht	0,9180 bei 15° C.
Säurezahl	0,34
Verseifungszahl	174,8
Esterzahl	174,46
Jodzahl	86,2
Erstarrungspunkt des Oeles	+ 7° C.
Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säuren	44° C.
Erstarrungspunkt derselben	41° C.

Im Zeiss'schen Butter-Refraktometer zeigt Telfairia-Oel

bei 31°	die	Ablenkungsziffer	61—62
„ 30°	„	„	61—62
„ 29°	„	„	62
„ 28°	„	„	62—63
„ 27°	„	„	62—63
„ 26°	„	„	63
„ 25°	„	„	63—64

Für das Olivenöl sind folgende Konstanten ermittelt worden:

Spezifisches Gewicht	0,9178 bei 15° C.
Säurezahl	0,3
Verseifungszahl	185—203
Esterzahl	—
Jodzahl	79—86
Erstarrungspunkt des Oeles	+ 2° C.
Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säuren	23,98—26° C.
Erstarrungspunkt derselben	21,2° C. (Hübl.)
Refraktometerzahl	62—62,5 bei 25° C.

Ein wesentlicher Unterschied vom Olivenöl besteht darin, dass Telfairia-Oel bei weit höherer Temperatur schon erstarrt, und dass demnach auch der Schmelz- und Erstarrungspunkt der Säuren des Telfairia-Oeles verhältnismässig hoch liegen. Diese Eigenschaft dürfte der Einführung des Telfairia-Oeles als Speiseöl Hindernisse in den Weg stellen. Auch darf nicht verschwiegen werden, dass beim Erhitzen des Telfairia-Oeles sich ein unangenehmer Geruch bemerkbar macht.

Ob der Verwendung des Telfairia-Oeles als Speiseöl noch andere Bedenken entgegengestellt werden müssen, kann erst dann entschieden werden, wenn die Natur der Fettsäuren und ungesättigten Säuren ermittelt sein wird.

Eine eingehende Prüfung der Säuren des Telfairia-Oeles erwies sich auch aus dem Grunde als wünschenswert, weil einige Widersprüche, die in den mitgeteilten Konstanten sich auffinden lassen, einer Aufklärung bedurften. Während nämlich die Jodzahl des Telfairia-Oeles der des Oleïns nahesteht, lässt sich mit jener der hohe Schmelz- und Erstarrungspunkt der abgeschiedenen Säuren nicht vereinbaren, es sei denn, dass in dem Oel eine noch ungesättigtere Säure, als es die Oelsäure ist, vorliegt, vielleicht Linolsäure. Damit liess sich aber nicht in Einklang bringen, dass das Oel als nicht trocknendes bezeichnet wurde.

Zufolge dringenderer Arbeiten musste ich die vorgesehene nähere Prüfung der Säuren des Telfairia-Oeles einige Monate zurückstellen. Diese Untersuchung vorzunehmen ist mir erst jetzt möglich gewesen. Im Nachfolgenden berichte ich darüber und bringe damit die erforderliche Lösung der Widersprüche.

Bevor ich an die Untersuchung der Säuren herantrat, bestimmte ich nochmals die Jodzahl des Oeles. Es wurden die auch mit dem früheren Resultat gut übereinstimmenden Zahlen 85,725 bezw. 85,4 ermittelt.

Eine kleine Probe des Oeles, welche in dünner Schicht mehrere Monate der Luft ausgesetzt gewesen war, zeigte nach dieser Zeit eine schwach klebrige Beschaffenheit. Es liegt also in dem Telfairia-Oel ein wenn auch nur schwach trocknendes Oel vor.

Zur Feststellung der Anwesenheit von Oxysäuren wurde das nach bekannter Methode abgeschiedene Säuregemisch mit Hilfe von Essigsäureanhydrid acetyliert, das vollständig ausgewaschene, getrocknete und filtrierte Säuregemisch sodann als solches und nach seiner Verseifung titriert. Hierdurch wurden ermittelt:

	Acetylsäurezahl	Acetylverseifungszahl	Acetylzahl
I.	192,27	219,14	26,87
II.	193,27	220,26	26,99

Die Acetylzahl des Olivenöls beträgt 4,7, die des Mandelöls 5,8, des Leinöls 8,5, des Robbenthrans 33,9, des Ricinusöls 153,4.

Die durch Verseifen von 100 g Oel mit Kalilauge erhaltene Seifenlösung wurde mit verdünnter Essigsäure genau neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. In dem Filtrat konnte nach bekannter Methode die Anwesenheit von Glycerin festgestellt werden. Durch Aether liess sich das trockene Gemisch der Bleisalze in einen aetherlöslichen, nach dem Abdampfen des Aethers flüssig bleibenden Anteil und in einen unlöslichen, zu Pulver zerreiblichen Anteil zerlegen.

Der Bleigehalt des flüssigen Bleisalzes betrug 20,87 pCt., der des festen 34,42 pCt.

Untersuchung des aus dem pulverförmigen Bleisalz mit Salzsäure abgeschiedenen Säuregemisches (gesättigter Säuren).

Der Schmelzpunkt des Säuregemisches war 56°. Es wurde in alkoholischer Lösung mit Baryumacetat fraktioniert gefällt. Die Baryumfällungen wurden mit Salzsäure zerlegt.

Fraktion	I, II, III	enthielten	17,96 %	Ba,	Smp.	der	abgesch.	Säure	57—58°
„	IV, V, VI	„	18,75	„	„	„	„	„	57—58°
„	VII, VIII, IX	„	19,47	„	„	„	„	„	57—58°
„	X, XI, XII	„	20.03	„	„	„	„	„	58—59°
„	XIII	„	20,44	„	„	„	„	„	59—60°
„	XIV	„	20,51	„	„	„	„	„	61—62°
„	XV	„	20,84	„	„	„	„	„	61—62°

Der Baryumgehalt des palmitinsauren Baryums ist 21,16%, des stearinsauren 19,48%, des arachinsauren 18,05%.

Aus den vereinigten Fraktionen I bis XII liess sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton schliesslich eine Säure vom Schmelzpunkt 69° isolieren, welche mit Stearinsäure identisch war:

0,1646 g lieferten 0,1842 g H_2O und 0,4606 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:
C = 76,32 %	76,05 %
H = 12,44 %	12,78 %.

Aus Fraktion XIII wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton eine bei 60⁰ schmelzende Säure erhalten, deren Analyse (a) auf Palmitinsäure deutet. Fraktionen XIV und XV erwiesen sich als reine Palmitinsäure (b).

a) 0,1562 g lieferten 0,1722 g H_2O und 0,4274 g CO_2,
b) 0,0834 g lieferten 0,0952 g H_2O und 0,2295 g CO_2.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:
	a	b	
C =	74,65 %	75,05 %	75 %
H =	12,25 „	12,69 %	12,5 %.

Um festzustellen, ob das feste Säuregemisch Oxysäuren enthält, wurde nach der Methode von Fahrion eine kalte Extraktion des zerriebenen Säuregemisches mit dem vierfachen Gewicht Petroleumbenzin vorgenommen. Es hinterblieb hierbei eine gegen 56⁰ schmelzende Säure, welche der Analyse zufolge im Wesentlichen aus Palmitinsäure bestand:

0,1024 g lieferten 0,1114 g H_2O und 0,2822 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:
C = 75,16 %	75 %
H = 12,08 %	12,5 %.

Das aus dieser Säure dargestellte Silbersalz hinterliess beim Veraschen 28,9 % Silber:

0,2436 g Substanz lieferten 0,0704 g Ag = 28,9 %.
Palmitinsaures Silber enthält 30 % Silber.

Oxysäuren liessen sich in dem festen Säuregemisch auch nicht durch einen Acetylierungsversuch feststellen.

Untersuchung des aus dem flüssigen Bleisalz mit Salzsäure abgeschiedenen Säuregemisches (ungesättigter Säuren).

Die im Vakuumexsiccator ausgetrocknete flüssige Säure ist gelb gefärbt, besitzt das spezifische Gewicht 0,9429 bei 20⁰ und die Jodzahl 111 (bez. 113 nach einem zweiten Versuch). Der Erstarrungspunkt liegt bei + 6⁰.

Die Vermutung, dass in der flüssigen Säure ein Gemisch verschiedener Substanzen vorlag, bestätigte sich. Durch fraktionierte Fällung der neutralen Kalisalzlösung der flüssigen Säure mit Silbernitrat liessen sich Niederschläge von verschiedenem Silbergehalt abscheiden. Die erste Fraktion (a) ergab ein Silbersalz mit 25,38 % Ag, die zweite (b) ein solches mit 27,87 % Ag.

a) 0,1123 g Substanz lieferten 0,0285 g Ag = 25,38 %,
b) 0,0958 g „ „ 0,0267 g Ag = 27,87 %.

Der Prozentgehalt der Fraktion b an Silber stimmt mit dem des stearolsauren Silbers überein.

Berechnet für $C_{18}H_{31}O_2Ag$ = 27,9 % Ag.

Es wurde versucht, auf dem Wege der fraktionierten Destillation eine Trennung des Säuregemisches zu ermöglichen. Der Versuch gelang:

Bei 13 mm Druck destillieren zwischen 220° und 225° C. von 13,5 g des Gemisches 5 g (= 37 %). Durch nochmalige Fraktion gereinigt bildet das Destillat ein sehr schwach gelb gefärbtes Liquidum, das bei + 5° sich trübt und bei + 2° zu mikroskopisch kleinen, rosettenartig vereinigten Nadeln völlig erstarrt ist.

0,1675 g lieferten 0,1731 g H_2O und 0,4742 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$:
C = 77,21 %	77,15 %
H = 11,49 %	11,42 %.

Molekulargewichtsbestimmung der Säure durch Gefrierpunktserniedrigung der Eisessiglösung im Beckmann'schen Apparat.

Eine 3,56714 %ige Lösung in Eisessig zeigte die Gefrierpunktserniedrigung von 0,49°.

$$M = \frac{C.\,p}{t} = \frac{39 \cdot 3{,}56714}{0{,}49} = 284.$$

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$ = 280 Molekulargewicht.

Einwirkung von Brom auf die Säure.

a) Die Säure wird in Aether gelöst und mit einer ätherischen Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1174 g Substanz lieferten 0,1456 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br = 52,76 %	53,33 %.

b) Die Säure wird in Eisessig gelöst und mit einer Brom-Eisessiglösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das gebromte Produkt mit Kochsalz ausgesalzen, auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1310 g Substanz lieferten 0,1600 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$:
Br = 52 %	53,33 %.

Die sowohl aus Aether- wie aus Eisessiglösung erhaltenen Bromderivate krystallisieren gut und besitzen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 57—58° C.

Durch die vorstehenden Versuche ist der Beweis erbracht, dass in der unter vermindertem Druck destillierbaren ungesättigten Säure des Telfairia-Oeles eine der Linolsäurereihe angehörende Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ vorliegt.

Von Säuren der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ sind zur Zeit sechs Isomere bekannt:

a) Stearolsäure[1]), die durch Behandeln von Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ oder den beiden Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ mit alkoholischem Kali bei 100° gebildet wird.

b) Hanfölsäure (Linolsäure), findet sich an Glycerin gebunden im Hanföl[2]) und in geringer Menge im Olivenöl[3]).

c) Leinölsäure (Linolsäure), findet sich an Glycerin gebunden im Leinöl[4]), im Mohnöl[5]) und im Oel der Sonnenblumensamen[6]).

d) Taririnsäure, an Glycerin gebunden im Fette aus den Früchten einer Picramnia (Tariri) aus Guatemala enthalten[7]).

e) Hirseölsäure, kommt, an Glycerin gebunden, im Hirseöl vor[8]).

f) Säure, welche bei der Destillation von Ricinolsäure bei 230° unter 15 mm Druck erhalten wurde[9]).

Mit den 5 ersten Säuren kann die Säure des Telfairia-Oeles nicht identisch sein. Die Stearolsäure schmilzt bei 48°, die Taririnsäure bei 50,5°, die Leinölsäure bleibt noch bei —18° flüssig, während die Säure des Telfairia-Oeles bei normaler Temperatur flüssig ist, aber bei + 6° erstarrt.

Das Tetrabromid der Hanfölsäure schmilzt bei 114—115°, das der Taririnsäure bei 125°, das Stearolsäuretetrabromid bei 70° und das Tetrabromid der Säure des Telfairia-Oeles bei 57—58°.

---

[1]) Overbeck, Annal. Chem. Pharm. 140, 49.

[2]) Bauer, Hazura, Monatshefte für Chemie 7, 217.

[3]) Hazura, Grüssner, Monatshefte für Chemie 9, 946.

[4]) Sacc, Annal. Chem. Pharm. 51, 213; Schüler, Annal. Chem. Pharm. 101, 252.

[5]) Oudemans, Jahresb. über die Fortschr. der Chemie 1858, 304.

[6]) Hazura, Monatshefte für Chemie 10, 195.

[7]) Arnaud, Bulletin de la société chimique de Paris [3] 7, 233.

[8]) Kassner, Arch. Pharm. [3] 25, 1081.

[9]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2732.

Vielleicht ist die Telfairiasäure — dieser Name dürfte gerechtfertigt erscheinen — identisch mit der Säure, welche Krafft[1]) bei der Destillation von Ricinolsäure erhalten hat. Er giebt als Siedepunkt 230° unter 15 mm Druck an, während die Telfairiasäure unter 13 mm Druck bei 220—225° siedend von mir gefunden wurde. Eine weitere Charakterisierung seiner Säure hat Krafft leider unterlassen, so dass ein Vergleich seiner und meiner Säure nach anderer Richtung hin nicht möglich ist.

Dass die Telfairiasäure durch Zersetzung von Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$ oder einer derselben isomeren Säure bei der Destillation gebildet wurde, ist nicht unmöglich, aber wenig wahrscheinlich, denn die Analyse der nicht destillierten flüssigen Säure gab einen Hinweis darauf nicht.

Nahe Beziehungen der Telfairiasäure zu der Hanföl- bez. Leinölsäure zeigen sich bei der Oxydation der alkalischen Lösung jener mit Kaliumpermanganat.

Oxydation der Telfairiasäure in verdünnter alkalischer Lösung bei 0° mit Kaliumpermanganat.

Telfairiasäure wird in einem Ueberschuss Alkali gelöst und zu der stark verdünnten Lösung bei 0° unter kräftigem Rühren nach und nach eine zweiprozentige Permanganatlösung zufliessen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen und Abfiltration des Manganschlamms wird angesäuert und die sich ausscheidende Säure auf einem Filter gesammelt. Das schmierige Produkt lässt sich durch kaltes Aceton in zwei Anteile zerlegen. Der in Aceton lösliche Körper ist eine ölige Säure, vermutlich das ursprüngliche unveränderte Produkt. Der bei der Acetonbehandlung hinterbleibende Körper lässt sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisieren (in Alkohol ist der Körper schwer löslich). Er schmilzt bei 177°.

0,0928 g lieferten 0,0810 g H_2O und 0,2094 g CO_2,
0,0651 g lieferten 0,0609 g H_2O und 0,1470 g CO_2.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$:
C	61,54 %	61,59 %	61,78 %
H	9,70 „	10,40 „	10,63 %.

Analyse des Silbersalzes:

0,1512 g lieferten 0,0364 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_6Ag$:
Ag = 24,07 %	23,74 %.

[1]) loc. cit.

Die vorstehenden Analysen beweisen, dass das Oxydationsprodukt die Zusammensetzung der Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ besitzt. Hazura[1]) giebt für diese Säure den Schmelzpunkt 173° an. Sativinsäure wird unter den gleichen Bedingungen bei der Oxydation von Linolsäure gebildet. —

Oxydation der Telfairiasäure in konzentrierter alkalischer Lösung mit zweiprozentiger Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur.

1 g Säure wird in einem Ueberschuss Kalilauge gelöst. Zur Oxydation werden 142 g zweiprozentiger Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Gegen Ende der Operation wird schwach erwärmt, das Filtrat eingedunstet, mit wenig Wasser wieder aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es tritt Geruch nach Buttersäure auf. Die ausgeschiedene Säure, die nach einigen Tagen aus der milchig getrübten Flüssigkeit sich krystallisiert abscheidet, wird auf einem Filter gesammelt und das Filtrat mit Calciumkarbonat gesättigt. Die Lösung wird vom überschüssigen Calciumkarbonat und vom Gips abfiltriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Abdampfrückstand, welcher noch reichlich Calciumsulfat enthält, wird mit wenig kaltem Wasser extrahiert und das Filtrat erwärmt. Eine Ausscheidung von normal-buttersaurem Kalk erfolgt hierbei nicht. Die Calciumsalzlösung wird mit Silbernitrat gefällt und das Silbersalz analysiert.

0,1672 g lieferten 0,0840 g Ag = 50,23 %.

Buttersaures Silber enthält 55,38 % Ag.

Die bei der Oxydation erhaltene wasserschwerlösliche Säure schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 105° und ist wohl identisch mit der Azelaïnsäure (Lepargylsäure), die unter gleichen Versuchsbedingungen auch bei der Oxydation der Linolsäure gebildet wird. Eine Analyse der Säure wurde nicht ausgeführt.

Rückstand nach dem Abdestillieren der Telfairiasäure aus dem flüssigen Säuregemisch.

Nach dem Abdestillieren der Telfairiasäure aus dem Gemisch der ungesättigten Säuren unter vermindertem Druck hinterbleibt ein dickes braunes Oel, welches Brom noch reichlich bindet. Das bromierte Produkt konnte in krystallisiertem Zustande jedoch nicht erhalten werden.

---

[1]) Monatshefte für Chemie 9, 187.

Man wird nicht erwarten dürfen, dass der Rückstand ein reines chemisches Individuum darstellt. Immerhin sollen aber die Analysen der freien Säure und ihres Silbersalzes mitgeteilt werden, aus welchen sich die Formel $C_{24}H_{40}O_3$, der Ausdruck für eine ungesättigte Oxysäure, konstruieren lässt.

0,1691 g lieferten 0,1652 g H_2O und 0,4735 g CO_2.
0,1812 g lieferten 0,1733 g H_2O und 0,5078 g CO_2.
0,2649 g Silbersalz lieferten 0,0568 g Ag.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{24}H_{40}O_3$	und $C_{24}H_{39}O_3Ag$:
	I.	II.	III.		
C =	76,37 %	76,43 %	—	76,6 %	—
H =	10,85 %	10,62 %	—	10,63 %	—
Ag =	—	—	21,45 %	—	22,36 %.

Vorstehend mitgeteilten Untersuchungsresultaten zufolge besteht das Telfairia-Oel im Wesentlichen aus den Glyceriden der Stearin- und Palmitinsäure, der Telfairiasäure, das ist einer der Linolsäurereihe angehörenden Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, und einer ungesättigten Oxysäure. Die für letztere ermittelte Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_3$ bedarf noch weiterer Stützen.

Bei Erledigung dieser Arbeit bin ich von den Herren Dr. Dennhardt und Schloten in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.

Ueber den Farbstoff des Orlean

von Dr. Karl G. Zwick.

(Eingegangen den 10. 12. 1899).

Zu den natürlich vorkommenden Farbstoffen, deren chemische Konstitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt ist, gehört auch der Orlean.

Wenn der Versuch in die Konstitution des Farbstoffes einzudringen nicht in dem Masse gelungen ist, wie es die darauf verwendete Mühe und Zeit erwarten liesse, so sind daran besonders zwei Thatsachen schuld. Erstens die Thatsache, dass der Orleanfarbstoff eine harzähnliche Substanz zu sein scheint, und zweitens der Umstand, dass die mit dem Farbstoff vorgenommenen Reaktionen zum Teil eine mehrdeutige Erklärung zulassen, also trotz ihres Gelingens nicht entscheidend sind. Die Belege hierfür werden im nachfolgenden besonders aufgeführt werden.

Folgende Tabelle enthält chronologisch geordnet die Litteraturangaben, soweit sie sich auf die wissenschaftliche Untersuchung des Farbstoffes beziehen. Es finden sich jedoch auch noch ausserdem zahlreiche Methoden beschrieben zum Nachweis des Orleans in verschiedenen Nahrungsmitteln wie z. B. Butter, Backwaren, Milch, Käse etc. Der Bearbeitung dieser Seite des Gegenstandes bin ich nicht näher getreten, umsomehr da genügend scharfe Reaktionen zum Nachweis des meist in betrügerischer Absicht zugesetzten Farbstoffs bekannt sind. Die Litteraturangaben hierüber sind sehr zahlreich. — Für uns wichtig sind:

1831. Chevreul: Leçons de la chimie appliquée à la teinture.
? Leblond: Ann. de chimie. XLVII.
? Boussingault: Ann. de chimie et de phys. II. 28, 440.
? John: Chem. Schriften II. 37; Zeitschr. f. Chemie 2, 73.
1844. Preisser: Ann. Bd. 52, 382.
1849. Kerndt: Jahresbericht 1849, 457 (Auszug einer Dissertation de fructibus asparagi et bixae orellanae).
1861. Bolley (durch Piccard): Polyt. Journ. Bd. 162, 139 (Auszug).
1864. Bolley (durch Mylius): Chem. Zentralbl. 1865, 400 (Auszug aus Journ. f. prakt. Chem. 1864, Bd. 93, 359).
1867. Stein, W.: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, 175.
1878. Etti, C.: Berichte XI. p. 864.
1884. Greshoff, M.: Haaxman's Tijdschr. voor Pharm., Juni 1884; im Auszug: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Bd. III. 165; do.: in Jahresbericht, Fittica Bd. 84. II. p. 1459.

Ferner sind viele Berichte erschienen über die Bereitung des Farbstoffes in den verschiedenen Ländern seiner Herkunft. Letztere ist offenbar nicht sehr gleichartig betreffs Sorgfalt und Methode, und mag hierin auch ein Grund der Verschiedenheit der Resultate verschiedener Bearbeitungen des Gegenstandes liegen. Obgleich also nicht direkt hierhergehörig, wäre doch diese Seite des Gegenstandes zu berücksichtigen.

Wie mir übrigens die Firma Gehe & Co in Dresden mitzuteilen die Güte hatte, sei jetzt nur noch der Orlean von Guadeloupe regulär im Handel erhältlich, er würde also wohl von gleichmässigerer Beschaffenheit sein in Zukunft.

Schliesslich wäre noch auf die pharmakognostischen i. e. botanischen Arbeiten über den Orlean hinzuweisen; besonders von C. Hartwich ist im Archiv der Pharmacie (1890 Bd. 228,418) eine Arbeit erschienen, in der er feststellt, dass der Sitz des Farbstoffs in einer besonderen Schicht (des Samens) sei, wie dies auch bei den meisten nicht pathogenen Harzen der Fall ist. Darauf näher einzugehen ist hier nicht der Ort; ich habe die Arbeit überhaupt nur angeführt,

weil sie eine Bestätigung zu liefern scheint zu der Ansicht, dass der Orlean eine harzähnliche Substanz sei, und weil vom chemischen Standpunkt allein eine genaue Definition eines Harzes nicht möglich ist zur Zeit.

Bericht über die Litteratur[1]).

Auf die ersten Arbeiten über den Orlean näher einzugehen, wäre zwecklos, da die Untersuchungen von Chevreul, Leblond, Boussingault und John wohl dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprechend bahnbrechend und grundlegend waren, nach heutigen Anschauungen aber nur historisches Interesse haben.

Auch Preissers Arbeit enthält eigentlich nur Namen für verschiedene von ihm gefundene Körper. Derselbe isolierte kleine, weisse, nadelförmige Krystalle, die er „Bixin" nannte. Preisser ist dann der Ansicht, dass die schöne dunkelrote Farbe des Orleans von der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Ammoniaks herrühren müsse, welche das Bixin in eine neue Substanz, das „Bixeïn" umwandeln.

Der nächste Bearbeiter Kerndt behandelt Orlean mit Wasser und erhält einen gelben Farbstoff „Orellin", von welchem er es dahingestellt sein lässt, ob er sich nicht durch Luftberührung aus dem roten Farbstoff bildet. Aus dem getrockneten Rückstande isolierte er das „Bixin", eine rote amorphe Masse, löslich in Weingeist und Aether, der Formel $C_{24}H_{22}O_8$ entsprechend.

Bolley liess durch Piccard den Orlean zuerst mit Wasser, dann nach dem Trocknen mit Aether ausziehen, ohne jedoch hierdurch zu greifbaren Resultaten zu gelangen.

Im Jahre 1864 liess Bolley die Bearbeitung des Orleans durch Mylius wieder aufnehmen, jedoch lieferte auch diese Untersuchung wenig Aufschluss über die chemische Natur des Orleanfarbstoffes.

W. Stein untersuchte ein Material, welches De Vrij auf Java durch Zerrühren der frischen Früchte von *Bixa Orellana* mit alkalischem Wasser, Abseihen, Uebersättigen mit Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen hergestellt hatte. Stein bezeichnete dies als ein den Orlean in reinster Form darstellendes Material. Dem hieraus isolierten Bixin, welches durch Schwefelsäure tiefblau gefärbt wurde, gab Stein die Formel $C_{80}H_{18}O_8$, obschon es noch 0,77 % Stickstoff enthielt.

Der nächste Bearbeiter des Gegenstandes ist C. Etti. Er stützt sich bei der Darstellung des Farbstoffes auf die von Preisser angegebene Extraktions-Methode mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Etti fällte aber dann mit konzentrierter Salzsäure und erhielt so ein krystallinisches Produkt i. e. den reinen Farbstoff.

Da sich meine Versuche an die Etti'sche Arbeit anlehnen, so werde ich seine Methode später näher angeben.

Ausser dem krystallisierten Farbstoff erhielt Etti ein schwarzrotes Harz und amorphes Bixin. Das amorphe Bixin nimmt er an, entsteht durch Sauerstoffaufnahme an der Luft, und belegt diese Ansicht mit einer Anzahl

---

[1]) Das Nähere s. Inauguraldissertation des Verfassers, Würzburg 1899.

von selbst ausgeführten Verbrennungen und zwei früher durch Mylius und Stein vorgenommenen.

Greshoffs „Beitrag zur Kenntnis der Bixa-Farbstoffe" ist eine technologische (Bericht hierüber in J. der Nederl. Maatschappij ter bevordering van Nijverheid 1884, pag. 113 et sequ.) und pharmakognostische Untersuchung von Samen der *Bixa Orellana* vom Kongo. Der zweite Teil der Untersuchung ist jedoch auch hier zu berücksichtigen, da er sich hauptsächlich auf chemischem Gebiete bewegt.

Wie schon Stein, untersuchte auch Greshoff nicht den Orlean des Handels, sondern ein Material, das aus den Samen speziell für die Untersuchung dargestellt wurde nach einer Methode, die er auch zur Bereitung des Handels-Orleans im grossen als zweckmässig empfiehlt, da sie ein Produkt liefert, welches, kolorimetrisch untersucht, etwa dreimal so stark ist als der gewöhnliche Orlean des Handels. Nach dieser Methode werden die Früchte mit 2 %iger Sodalösung behandelt und mehrmals mit der gleichen Lösung abgespült. Der Farbstoff wird mit HCl gefällt u. betrug bei 100° getrocknet 9,5% des Samens.

Greshoff ist der Ansicht, dass die Art und Weise, nach welcher der Orlean an seinen Produktionsorten gewonnen wird, dazu führt, dass der Farbstoff sehr unrein in den Handel kommt und deshalb wenig geeignet zum Studium des Pigmentes der Samen ist.

Im Grossen und Ganzen stimmen Greshoffs Resultate mit denen von Etti, dessen Methoden er meist auch benutzte, überein. Greshoff kommt zu dem Resultate, das „Orellin" sei ein Gemenge von wechselnder Zusammensetzung, bestehend aus Bixin, Harz und Pflanzenschleim. — Ausser dem Bixin untersuchte Greshoff auch die harzigen Bestandteile des Orlean, da nach seiner Ansicht die Bixafarbstoffe im allgemeinen in ihren Eigenschaften mit den Harzen übereinstimmen.

Schliesslich möchte ich noch eine Arbeit von Wm. Lawson (Pharm. Journ. and Transactions 1886) zitieren. Im Verlauf seiner ziemlich ausführlichen Untersuchung zur Aufstellung einer bequemen und exakten Methode der Wertbestimmung des Handelsartikels findet Lawson, dass der Ausdruck „Fabrikation" in diesem Artikel eigentlich synonym sei mit „Verfälschung". Als Beleg führt er 10 Analysen von Handelsware an; hierbei fand er einen Wassergehalt von etwa 16 bis 70 %; einen Harzgehalt von etwa 1 bis 12 %; einen Gehalt von Extraktivstoffen von 19 bis 60 %, und schliesslich 2 bis 52 % Asche. Lawson fand auch in einer Reihe von Proben Curcuma; bei späteren Untersuchungen wäre hierauf Rücksicht zu nehmen, damit nicht das von Greshoff negierte Orellin wieder als ein Bestandteil des Orlean aufgefunden wird, obgleich es möglicherweise nur die mehr oder minder starke Verfälschung mit Curcuma sein kann, welche eine Gelbfärbung veranlasst.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen gewähren eigentlich kaum einen Einblick in die Konstitution des Orlean-Farbstoffes. Meine Bestrebung musste es also sein, hier etwas Aufklärung zu schaffen. Vor allem war dazu eine grössere Menge des reinen Farbstoffes nötig und versprach hier die Etti'sche Methode der Darstellung den besten Erfolg.

Darstellung von Bixin.

Etti beschreibt l. c. seine Methode wie folgt: 1,5 kg des käuflichen, von Blättern gereinigten Orleans werden in einem geräumigen Gefäss mit 2,5 kg 80 %igem Weingeist, dem ungefähr 150 g calcinierte Soda zugefügt wurden, im Wasserbade bei 80 ° C. digeriert. Es tritt hierbei Kohlensäure-Entwickelung ein und der anfänglich rot gefärbte Inhalt des Gefässes verwandelt sich in einen gleichartig braun gefärbten Brei, während die Farbstoffe sich in Lösung befinden. Man filtriert schnell noch warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht ihn hierauf neuerdings mit 1,5 kg 60 %igem Weingeist in der Wärme aus. Die Filtrate der ersten und zweiten Extraktion werden vereint und mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt, wodurch ein Teil der Natriumverbindung nach dem Erkalten sich ausscheidet, während die vollständige Fällung derselben auf Zusatz der nötigen Menge einer konzentrierten Sodalösung erfolgt.

Nach mehrtägigem Stehen sammelt man den Niederschlag, welcher krystallinisch ist, auf einem Tuche, und befreit ihn durch starkes Pressen von der anhängenden Mutterlauge, deren weitere Verarbeitung ich weiter unten beschreiben will. Ersterer wird zur Reinigung umkrystallisiert und zu diesem Zwecke partieweise in einem Ueberschusse von 60 %igem Weingeiste im Wasserbade bei 70—80 ° C. gelöst, rasch filtriert, das Filtrat wieder, wie oben angegeben, zum vollständigen Ausfällen des Niederschlages nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung vermischt. Das Ausgeschiedene wird nach einigen Tagen auf einem Tuch gesammelt und abgepresst, dann gleich mit verdünntem Weingeist zu einem dicken Brei angerieben und mit ziemlich konzentrierter reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Das neu ausgeschiedene Bixin wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen, gepresst und schliesslich bei 100 ° getrocknet.

Nach Etti ist das nach obiger Angabe dargestellte Bixin krystallinisch, nach dem Trocknen von dunkelroter Farbe, hat einen Stich ins Violette und zeigt Metallglanz. Es erscheint in mikroskopischen, länglich viereckigen Blättchen, schmilzt bei 175—176 ° C. und verkohlt bei höherer Temperatur. Es knirscht beim Reiben und wird elektrisch. In Wasser ist es unlöslich, äusserst wenig in Aether, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; Chloroform und kochender Alkohol nehmen mehr davon auf. Das reine Bixin wird selbst bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht verändert. Bei 120 ° C. getrocknet liefert es bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{28}H_{34}O_5$ führen.

Wie schon oben bemerkt, schien es keine Schwierigkeit zu bieten, nach diesen Angaben ein krystallinisches Ausgangsmaterial für die Untersuchung gewinnen zu können. Leider wurden meine Erwartungen hierbei nicht erfüllt.

Ich stellte, genau nach Ettis Angaben arbeitend, einen alkoholischen Auszug unter Zusatz von calcinierter Soda her. Dieser sollte nun nach dem Erkalten die Natriumverbindung teilweise ausscheiden, sowie nach Zusatz der nötigen Menge konzentrierter Soda-Lösung voll-

ständig gefällt werden. — Zuerst schied sich nun bei meinen Versuchen ein schmieriges Produkt ab, das nichts weniger als krystallinisch war. Der Ausdruck „nötige Menge" ist nicht gerade ein exakter Begriff. Ich versuchte es daher mit wechselnden Quantitäten. Diese genau anzugeben ist zwecklos; die Sache liegt etwa so. Setzt man eine mässige Menge Sodalösung zu, so erfolgt keinerlei Ausscheidung; setzt man mehr zu, so scheiden sich nach einigem Stehen schöne Krystall-Gebilde und Massen ab, die mich anfangs sehr erfreuten, da ich annehmen durfte, dass sie die erwarteten Krystalle des Bixin-Natriums seien. Doch bestanden sie nur aus kohlensaurem Natrium, das durch die anhängende rote Lösung hübsch rot gefärbt war und in wässrigem Alkohol weniger löslich ist, als in Wasser allein. — Fügt man schliesslich sehr viel von der konzentrierten Sodalösung zu dem Auszug, so erfolgt eine Trennung in zwei Schichten: eine obere alkoholische Bixin-Lösung, eine untere helle dickflüssige Sodalösung.

Ich machte eine Reihe von Versuchen, indem ich bald wenig, bald viel Material nahm, einmal wenig, dann mehr Alkohol anwendete, bei allen Versuchen gelang es mir jedoch nicht, eine krystallinische Bixin-Natrium-Verbindung aus dem Rohmaterial zu erhalten.

Zersetzte ich dann, um das reine Bixin zu bekommen, die Auszüge mit Salzsäure, so schied sich hierbei natürlich das Bixin ab, doch war es nicht krystallinisch. Verwandelte ich das einmal ausgefällte Bixin mittels Sodalösung wieder in die Natriumverbindung, so liess sich auch dann dieselbe nicht krystallinisch erhalten. Das wiederum mit Salzsäure ausgefällte Bixin war ebenfalls amorph wie vorher.

Nachdem ich alle möglichen Variationen der Methode von Etti an meinem Rohmaterial probiert hatte, war noch die Möglichkeit vorhanden, dass mit anderem Rohmaterial oder aus irgend einem mir nicht bekannten Grunde ein Erfolg zu erzielen war. Ich erkundigte mich deshalb bei verschiedenen Fabrikanten über die Eigenschaften des in ihren Preislisten verzeichneten Bixins und bezog auch einige Posten ihrer Produkte. Keines davon entsprach den Angaben von Etti.

So war ich denn genötigt, eine eigene Methode zur Darstellung eines reinen Untersuchungsmaterials auszuarbeiten. — Ohne auf die vielen Versuche, welche mich nach längerer Zeit zu einem befriedigenden und ziemlich sicheren Verfahren führten, näher einzugehen, will ich sofort dieses Verfahren beschreiben, über welches eine vorläufige Notiz in den B. d. deutschen chemischen Gesellschaft XXX. Heft 14 Nr. 355 erschienen ist.

Der Orlean wird auf dem Wasserbade unter gelegentlicher Zerschneidung der Brocken gut getrocknet. Ist er trocken, so wird er-

gemahlen, dann während einiger Stunden nochmals getrocknet und hierauf zu feinem Pulver vermahlen. Das Pulver wird, mit Chloroform schwach angefeuchtet, in einen Extraktionsapparat gebracht und am Rückflusskühler (in etwa 24 Stunden) vollständig ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert, das zurückbleibende Extrakt auf dem Wasserbade möglichst gut getrocknet (ganz trocken wird es wegen Fettgehaltes kaum), zerrieben und mit niedrigsiedendem Ligroïn in einem Soxhlet'schen Apparate so lange (etwa 4—6 Stunden) ausgezogen, bis das Ligroïn nur noch blassgelb abläuft.

Von dem Ligroïn wird der ungelöst bleibende Rückstand durch Trocknen auf dem Wasserbade befreit und dann solange im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform extrahiert, bis das Extraktionsmittel farblos abläuft. (Der krystallisierende Bestandteil wird der Hauptsache nach zuletzt gelöst!) Die so aus dem Chloroform erhaltenen Krystalle werden nach dem Erkalten abfiltriert, zuerst an der Luft und, wenn ganz lufttrocken, noch auf dem Wasserbade gut getrocknet. — Trocknet man die feuchten Krystalle sofort auf dem Wasserbade, so zerlaufen sie, sind sie dagegen nicht ganz frei von Chloroform, so löst das Ligroïn dieselben. — Die Krystalle werden wieder im Soxhlet'schen Apparate mit Ligroïn gewaschen und vom Ligroïn durch Trocknen auf dem Wasserbade befreit. Die trockenen Krystalle werden im Soxhlet, wie vorher, in Chloroform gelöst und nach je eintägiger Extraktion abfiltriert. (Ist die Krystallanreicherung zu weitgehend, so werden die Krystalle durch anhaftende Mutterlauge zu sehr verschmiert und brennen auch leicht an.) Die Krystalle werden schliesslich mit wenig Chloroform gewaschen, abgesaugt, an der Luft und dann auf dem Wasserbade getrocknet.

Im allgemeinen zeigen diese Krystalle das von Etti beschriebene Aussehen, doch sind sie schon makroskopisch als Krystalle erkennbar. Unter Umständen sind sie allerdings sehr klein, besonders wenn eine konzentrierte Lösung durch rasches Abkühlen zum Krystallisieren gebracht wird. Eine Verbrennung zeigte aber, dass die mikrokrystallinen Krystallnadeln die gleiche Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt besitzen, wie die grösseren Krystalle. Die Krystalle sind bronzeglänzend und von violettroter Farbe. Dieselben lassen sich auch aus Essigäther oder Eisessig erhalten beim allmählichen Abkühlen gesättigter Lösungen. — Die Verbrennung ergab folgende Zahlen mit bei 120° C. (i. e. Toluolbade) getrocknetem Bixin:

Grosskrystallinische Substanz	74,61 74,85	Durchschnitt 74,73 % Kohlenstoff
	8,25 7,63	Durchschnitt 7,94 % Wasserstoff

Kleinkrystallinische Substanz 74,79 } 74,61 } Durchschnitt 74,70 % Kohlenstoff

7,75 } 7,62 } Durchschnitt 7,69 % Wasserstoff.

Nimmt man wiederum den Durchschnitt aus obigen Resultaten, so erhält man:

C 74,715; H 7,81; O 17,475 %.

Die Schmelzpunktsbestimmung der gross- und der kleinkrystallinischen Substanz ergaben übereinstimmend die gleiche Zahl 187,5° C., mit einem Normalthermometer verglichen zeigte dieses bei 187,5° eine Temperatur von 189,0° C. Dies ist 13—14° höher, als der von Etti angegebene Schmelzpunkt. Trotzdem stimmen obige analytischen Daten mit den von Etti gefundenen überein:

Nach Etti:	C 74,64 %,	H 7,66 %.
Meine Verbrennung:	C 74,715 %,	H 7,81 %.

Das von mir nach Etti's Methode dargestellte Bixin ergab wesentlich andere Analysenresultate bei der Verbrennung, wie folgende Zahlen zeigen:

	I.		II.
C	69,88 %	C	70,01 %
H	8,58 %	H	8,76 %.

Eine Probe, die von einem ersten Fabrikanten bezogen wurde, enthielt:

C 62,85 % H 7,31 %.

Eine andere, vom gleichen Fabrikanten als krystallinisch bezeichnet, die aber durchaus keine Krystalle erkennen liess, ergab:

C 65,40 % H 7,89 %.

Warum es nicht gelingen wollte, reines Bixin nach Ettis Angaben darzustellen, dies zu erklären, ist nicht leicht. Vielleicht liegt es an der grossen Verschiedenheit des Ausgangsmaterials; diese Verschiedenheit wird durch die oben citierte Arbeit Lawsons sehr augenfällig.

Untersuchung des Bixins.

a) Methoxylbestimmung. Nach der Zeissel'schen Methode wurde eine Bestimmung der Alkoxyl- (Methoxyl- etc.) Gruppen vorgenommen. Es wurde hierbei die Benedict und Grüssner'sche Modifikation des Apparates benützt. Ch. Zeitg. XIII, 872.

Nachdem ein blinder Versuch die Abwesenheit von störenden Verbindungen in der Jodwasserstoffsäure ergeben hatte, wurde noch ein Versuch mit Essigsäureanhydridzusatz gemacht, da ein solcher bei verharzenden Substanzen nach Herzigs Erfahrungen vorteilhaft ist

(Monatsh. f. Chem. 9. 544). Auch hierbei trat keine Veränderung des vorgelegten Silbernitrates ein. Bixin gab folgende Resultate:

1. 0,2235 g Bixin gab 0,1153 Ag J,
2. 0,4527 g „ „ 0,2251 „ „
3. 0,2213 g „ „ 0,1207 „ „

Aus diesen Zahlen berechnet sich in 1. 6,81 %, in 2. 6,56, in 3. 7,19 %, im Durchschnitt 6,85 % CH_8O.

Das Molekulargewicht des Bixins zu 450 (= $C_{28}H_{34}O_5$) angenommen, ergiebt für eine O · CH_3-Gruppe 6,88 %.

Es war nun zu entscheiden, ob thatsächlich die Methoxyl- und nicht eine homologe Gruppe (etwa Aethoxylgruppe) durch die Zeissel-sche Methode abgespalten worden war. Hierzu wurde die Beckmann'sche Methode der Einwirkung von Phenylisocyanat benützt (Ann. der Chemie 292, 9 und 13). Beckmann beschreibt sein Verfahren etwa folgendermassen: Erhitzt man mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150^0 und destilliert das Reaktionsprodukt (bei dessen Lösung in Aether etwas Diphenylharnstoff zurückblieb) im Wasserdampfstrom, so geht ein Oel über, welches zu einem bei 47^0 schmelzenden Körper (Methylphenylurethan) erstarrt. Derselbe ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroläther, lässt sich aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in schönen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt des Aethylphenylurethans liegt bei 50^0.

Nach diesen Angaben wurden zwei Versuche gemacht, das Bixin löste sich im Phenylisocyanat mit, bei durchscheinendem Licht, roter, bei auffallendem, grüner Farbe. Beim Oeffnen der Röhre war ein ziemlicher Druck vorhanden und das Reaktionsprodukt war zu einer dunklen Masse erstarrt. Das Rohr wurde zerschlagen und sein Inhalt wiederholt mit Aether ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert.

Das ölige Tropfen enthaltende Destillat wurde öfters mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung schied beim Verdunsten prismat. Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Uebertreiben mit Dampf und nochmaliger Krystallisation zu 45,2^0 gefunden wurde. Zu einer Verbrennung reichten die Substanzmengen nicht. — Der gefundene Schmelzpunkt stimmt trotz wiederholter Reinigung nicht ganz auf den von Beckmann angegebenen. Aber der Schmelzpunkt des Aethylesters der Phenylcarbaminsäure (NHC_6H_5COOH) ist beträchtlich höher, nämlich nach Beckmann bei 50^0, nach Beilstein gar bei 52,5—52^0, also ist der gefundene Ester wohl als Methylester und die nach Zeissel bestimmte Alkyloxylgruppe als Methoxyl anzusprechen.

Der nach Abspaltung der Methoxylgruppe verbleibende Rückstand wurde einige Tage lang mit Aether im Soxhlet ausgezogen, bis der Aether nichts mehr löste. Alsdann wurde er getrocknet mit Chloroform gelöst und die Lösung spontaner Verdampfung ausgesetzt. Es blieb ein dunkelbrauner, glänzender Rückstand; der Körper ist gleichmässig und schmilzt bei 178°. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure giebt er keine Färbung, ist also vom Bixin beträchtlich verschieden. Eine Stickstoffbestimmung (doppelt ausgeführt) ergab 4,92 %. Kohlenstoff wurde gefunden 69,80 % und Wasserstoff 6,03 %. Diese Resultate stimmen auf keine Formel, welche der des Bixins nahe kommt, so dass ein tiefer Eingriff in das Molekül stattgefunden zu haben scheint.

Im Anschluss hieran sei bemerkt, dass die Bestimmung der Hydroxylgruppen auch mit andern Mothoden negative Resultate ergab. Es wurden versucht: Acetylierung mit Eisessig, Acetylierung mit Essigsäureanhydrid mit Zusatz von essigsaurem Natron und ohne diesen Zusatz; ferner verschiedene Benzoylierungsverfahren, z. B. mit Benzoylchlorid allein, dann nach Schotten-Baumann, ausserdem nach der angeblich sehr sicher wirkenden Methode von Goldschmiedt und Hemmelmayr (Monatsh. f. Chem. 15,327). Das von mir erhaltene Produkt enthielt: C 71,42 %, H 8,54 %. Diese Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $C_{26}H_{38}O_4$ oder $C_{27}H_{38}O_5$, keineswegs aber einem Benzoylderivat. Gemäss diesen Resultaten ist der Schluss wohl berechtigt, dass das Bixin Hydroxylgruppen nicht enthält, wenigstens gelang es nicht solche nachzuweisen.

b) Reduktion. Wird Bixin mit metallischem Natrium in gewöhnlichem Aether am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich eine Verbindung des Bixins mit dem durch die Wasserzersetzung entstandenen NaOH. Die Verbindung ist in Aether unlöslich und bleibt beim Filtrieren zurück, während der Aether farblos abläuft. Lässt man Natrium und Bixin in wasserfreiem Aether zusammentreten, so erfolgt auch bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler gar keine Einwirkung.

Erhitzt man Bixin mit Zinkstaub unter Durchleiten von Wasserstoff in einer Verbrennungsröhre, so geht ein dickes Oel über und brennbare Gase entweichen. Der Geruch des Destillates erinnert an Naphtalin. Es löst sich in Chlorform oder Aether; die Lösung ist gelb mit grüner Fluorescenz; sie wird nach einigem Stehen an der Luft dunkel. Leitet man das Gas in Brom, so wird dieses entfärbt: es sind daher allem Anscheine nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe in dem Gase enthalten. Das entfärbte Brom, bez. die beim Entfärben sich bildenden Verbindung riecht wie Aethylenbromid. Da sich aber beim Durch-

leiten von Kohlenwasserstoffen durch stark erhitzte Röhren allerlei Verbindungen bilden, so lässt sich aus den entstandenen Produkten, die ausserdem nur in geringen Mengen entstehen, kein Rückschluss ziehen auf die Konstitution der ursprünglichen Substanz. — Die kleine Quantität des gebildeten flüssigen Destillates verhinderte auch eine Trennung in ihre chemischen Individuen. Etti, der denselben Versuch machte, fand einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10}, aus dem er durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Isophtalsäure erhielt; danach war der Kohlenwasserstoff Metaxylol. Aus einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12} stellte er gleichfalls Isophtalsäure her und erkannte er daraus den Kohlenwasserstoff als Metaäthyltoluol. Schliesslich erhielt er einen Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_{14}$ besitze. Auch ihm fehlte jedoch zur weiteren Untersuchung das Material.

Etti reduzierte auch in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, sowie mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor. Die hierdurch erhaltenen harzartigen Reduktionsprodukte sollen der Formel $C_{28}H_{40}O_7$ bezw. $C_{28}H_{40}O_4$ entsprechen.

So unbefriedigend alle diese Resultate waren, so machte ich noch verschiedene Versuche, um durch Reduktion in saurer Lösung zu einem Körper zu gelangen, von dem man auf die Konstitution des Bixins schliessen konnte. Hierbei erhielt ich verschiedene neue Produkte, doch keines, das einen Einblick gewährte.

Die Reduktion wurde mit Zink und Eisessig vorgenommen; sie dauerte drei bis vier Tage. In dieser Zeit war die Lösung von Rot in Gelb übergegangen. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und nochmals mit Zink und Eisessig behandelt wurde, bis die Färbung nicht mehr lichter wurde. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, der gebildete Niederschlag abfiltriert und, um alles Zink zu entfernen, wieder in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt.

Der abfiltrierte Niederschlag wurde auf saure Reaktion ausgewaschen; namentlich in feuchtem Zustand riecht er schwach veilchenartig oder nach Himbeeren. (Die Blüte von der Stammpflanze des Orlean soll auch einen Veilchengeruch besitzen.) Um zu sehen, ob der Niederschlag eine einheitliche Substanz sei, wurde er zuerst mit Aether extrahiert, bis dieser nichts mehr löste, dann ebenso mit Chloroform. Es blieb dann ein Körper, der nur in Eisessig sich löste und dieser bildete den grössten Teil des ursprünglichen Niederschlages.

Der äther-lösliche Teil bildete ein weiches Harz; er enthält 74,86 % Kohlenstoff und 9,27 % Wasserstoff. Dies entspricht etwa der Formel $C_{28}H_{42}O_4$.

Der chloroform-lösliche Teil ist ein fester Körper und scheint der Träger des schwachen Veilchengeruches zu sein. Beim Trocknen d. h. beim Erwärmen riecht er stärker, scheint also flüchtige Bestandteile zu enthalten. Seiner Zusammensetzung nach (71,33 % Kohlenstoff und 7,63 % Wasserstoff) würde er einem Körper entsprechen, der auf ein Bixin zwei Acetyl-Gruppen enthält und 71,91 % Kohlenstoff und 7,12 % Wasserstoff entspricht. Die nicht sehr gute Uebereinstimmung im C- und H-Gehalt könnte durch eine Zersetzung beim Trocknen erklärt werden. Nicht dagegen ist zu erklären, warum ein Acetyl-Derivat den Acetylrest nicht abspaltet. Bei so grossem Molekül nur aus der Verbrennung einen Schluss auf eingetretene Acetylgruppen zu ziehen, scheint nicht angezeigt.

Der in Eisessig lösliche Anteil ist gleichfalls fest; er enthält mehr Sauerstoff als das ursprüngliche Bixin, was vielleicht durch einen Spaltungsvorgang zu erklären ist. Die Verbrennung ergab C 68,73%, H 7,05 %, entsprechend etwa der Formel $C_{26}H_{32}O_7$.

c) Oxydation. Etti berichtet, dass übermangansaures Kalium das Bixin sehr heftig angreife und das entstehende Produkt hauptsächlich aus Oxalsäure bestehe. Er giebt hierbei aber gar kein Verfahren an und ich hoffte daher, dass bei sehr gelinder Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte das Resultat ein anderes sein würde. Zu der Bixinlösung in überschüssigem Alkali setzte ich die Kaliumpermanganatlösung ganz allmählich zu, mit jedem neuen Zusatz wartete ich, bis die rosa Färbung verschwunden war. Im ganzen dauerte der Versuch etwa drei Monate und schliesslich war das Endresultat doch Oxalsäure. In geringer Menge entstand noch ein harziges Produkt, dessen Zusammensetzung etwa $C_{22}H_{36}O_9$ war, mit einem C-Gehalt von 60,58 % und einem H-Gehalt von 7,81 %.

Mit saurem chromsaurem Kali oxydierte ich das Bixin in Eisessig bei 85^0. Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasser gefällt und abfiltriert Der getrocknete Rückstand war bräunlich gelb und trotz seines gleichmässigen Aussehens doch nicht einheitlich, sondern liess sich durch Lösungsmittel trennen. Schematisch seien die Resultate hiermit kurz aufgeführt.

Lösungsmittel	Konsistenz	Verbrennungsresultate in Prozenten	Annähernde Formel
Chloroform	Harz (weich)	C 73,99 H 9,47	$C_{28}H_{42}O_5$
Eisessig	Harz (fest)	C 64,22 H 6,91	$C_{24}H_{80}O_8$
Unlöslich	Fester Körper	C 61,97 H 6,40	$C_{23}H_{80}O_9$.

d. Kalischmelze. Ein Verschmelzen des Bixins scheint noch keinem Untersucher gelungen zu sein. Stein erhielt dabei einen vollkommen amorphen, schwarzbraunen Körper; auch Etti bekam eine schwarzbraune, schwammige Masse, die auf der Oberfläche des geschmolzenen Aetzkali schwimmend, zuletzt verkohlte. Mein eigener Versuch verlief ebenso; aus der angesäuerten Schmelze war mit Aether nichts auszuziehen

Analog der Methode, vermöge welcher man die Benzolkohlenwasserstoffe durch Abspaltung des Karboxyls aus ihren Karbonsäuren erhält, versuchte ich durch Destillation mit Aetzkalk aus dem Bixin die ihm zu Grunde liegenden Verbindungen zu gewinnen. Zu dem Zwecke wurden 3½ Kilo gewaschener und getrockneter Orlean (entsprechend 14 Kilo feuchtem) mit 7 Kilo Kalkpulver innigst vermischt. Je 300 g der Mischung wurden auf einmal der Destillation unterworfen, im ganzen also 35 Destillationen ausgeführt. Um die sich entwickelnden Dämpfe rasch aus der Retorte zu ziehen und dadurch eine zersetzende Ueberhitzung nach Kräften zu vermeiden, wurde die Vorlage (eine Saugflasche) mit einer Saugpumpe verbunden. Zwischen Vorlage und Pumpe wurde eine Woulff'sche Flasche eingeschaltet, welche etwas Wasser enthielt, um mitgerissene Teilchen noch zurückzuhalten.

Beim Anfang der Destillation wurde schwach, später stark gesaugt. Durch das Saugen wurde, wie durch Versuche konstatiert wurde, die Ausbeute um etwa 10% gesteigert. Im Scheidetrichter wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und alsdann durch Fraktionieren eine Zerlegung in einheitliche Körper versucht. Bei den niedrigsiedenden Fraktionen wurde ein Linnemann'scher Drahtnetz-Aufsatz und dann ein Wurtz'scher 2-Kugel-Aufsatz benutzt. Zuletzt wurde direkt aus dem Kolben destilliert. Ganz einheitlich siedende Fraktionen waren überhaupt nicht erhältlich; die Fraktionen wurden schliesslich so klein, dass sie nicht mehr zu teilen waren. Der Siedepunkt der niedrigst siedenden Fraktion lag bei 38°, der der höchsten bei etwa 370°; dazwischen waren 14 Portionen. Im Kolben blieb noch ein schwarzer teeriger Körper. In der bei 38—40° übergehenden Fraktion gab alkoholische Silbernitratlösung einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag: es ist also ein Körper mit Acetylenbindung darin enthalten. Die grosse Verschiedenheit der Destillate deutet an, dass durch die Hitze wohl sekundäre Produkte entstanden sind, ein Schluss auf die ursprüngliche Substanz daher verfehlt wäre.

e) Verhalten gegen Phenylhydrazin. Bixin löst sich in Phenylhydrazin, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht. Die Farbe der Lösung ist rot. Kocht man die Lösung, so entwickeln sich reich-

lich ammoniakalische Dämpfe, die Farbe der Lösung wird gelb, und endlich bleibt als Farbe ein blasses Gelb. Die Lösung wurde mit Alkohol gemischt, und dann durch allmählichen Wasserzusatz gefällt. Zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin wurde mit Salzsäure versetzt. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag wurde nochmals in Phenylhydrazin gelöst und damit gekocht, um sicher alles in eine gleichmässige Verbindung zu verwandeln. Wieder mit Alkohol gelöst, wurde mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure gefällt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird noch zweimal in Alkohol gelöst und mit salzsäure-haltigem Wasser gefällt, und alsdann auf Chlorreaktion ausgewaschen, dann in gelinder Wärme und im Exiccator zur Gewichtskonstanz (annähernd) gebracht. Hierbei hat man vorsichtig zu verfahren, da beim Erwärmen der Beginn einer Zersetzung sich durch Entwickelung eines eigentümlichen Geruches kundgiebt. —

Die so erhaltene Verbindung ist schwach gelblich-braun, besitzt aromatischen Geruch, löst sich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. Ein genauer Schmelzpunkt ist nicht zu erhalten, da Zersetzung schon früh eintritt. Die Verbrennung ergab als Mittel aus verschiedenen Darstellungen der Substanz:

C 79,69 % H 6,94 %.

Stickstoff, ebenfalls öfter bestimmt, wurde im Mittel 9,16% gefunden. Ganz genaue Konstanz der Zahlen ist bei der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung nicht zu erhalten.

Nachdem durch Bestimmung der Methoxylgruppe und Darstellung der Phenylhydrazin-Verbindung drei Sauerstoff-Atome von den fünf in der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ angenommenen bestimmt waren, erhielt ich zum Schluss und wider Erwarten noch Krystalle der Kalium-Verbindung des Bixins.

f) Kaliumsalz. Die Darstellung der verschiedenen Bixin-Alkali-Verbindungen gelang mir nach den von Etti gegebenen Vorschriften in keinem Falle, obgleich ich gerade diese Versuche viele Male genau nach Vorschrift und mit mehr oder minder grossen Abänderungen wiederholte. Die ersten Krystalle erhielt ich überhaupt nur zufällig und scheint die Krystallbildung der Salze von vielen, mir zum Teil noch unbekannten Zufälligkeiten in der Zusammensetzung der Lösung, Konzentration etc. abhängig zu sein.

Reines krystallisiertes Bixin wurde zur Darstellung des Kaliumbixinats in verdünntem Alkohol (etwa zwölfprozentigem, wie Etti vorschreibt) unter Zusatz von ebensoviel Kaliumhydroxyd, als zur Lösung nötig war, gelöst. Manchmal bildeten sich sehr bald Krystalle, ein anderes Mal erst nach wochenlangem Stehen in einem teilweise zugedeckten Becherglase. Die gebildeten Krystalle werden abfiltriert,

mit Wasser gewaschen und möglichst rasch zur annähernden Gewichtskonstanz gebracht. Hier besteht nun eine Schwierigkeit: erstens werden die Krystalle von Wasser, namentlich bei Anwesenheit von einem nur schwer zu vermeidenden Ueberschuss von Kaliumhydroxyd gelöst; werden die Krystalle gar nicht gewaschen, so sind sie natürlich unrein; wäscht man zu lange, so bleibt nichts übrig. Ich habe versucht, die überschüssige anhaftende Mutterlauge durch Kochsalzlösung zu verdrängen und dann mit Wasser zu waschen, denn in reinem Wasser sind die Krystalle weniger löslich; doch werden die Krystalle bei diesem Verfahren leicht zerstört und man erhält dann eine schmierige Masse. Etti schweigt über diesen Punkt, berichtet dagegen über eine zweite Schwierigkeit, die ich auch bemerkt habe, nämlich die, dass beim Trocknen (über Schwefelsäure in der Kälte sogar) die Verbindung an Gewicht abnimmt, bis die Feuchtigkeit entfernt ist. Ist aber die Substanz trocken, so wird ihre Farbe heller rot und das Gewicht nimmt zu. Genaue Gewichtskonstanz ist also nicht erreichbar, man muss das Salz eben in dem Moment zur Analyse zu bringen suchen, in welchem der Beginn der Gewichtszunahme anzeigt, dass alle Feuchtigkeit entfernt ist. Etti sagt nichts über die Vermeidung dieser Fehlerquellen. In den Salzen sind zwei Moleküle Krystallwasser zu berechnen. Für $C_{28}H_{32}K_2O_5 + 2H_2O$ wurde berechnet: C 59,78 %; H 6,40 %; gefunden habe ich C 58,77 %; H 6,50 %. Die Uebereinstimmung ist unter den obenangedeuteten Schwierigkeiten wohl als genügend zu betrachten, umsomehr, da es sich nur um eine Wiederholung früherer Versuche handelte.

Aus den Lösungen der Salze fällt eingeleitetes Kohlendioxyd nach einiger Zeit amorphes Bixin aus; ebenso werden die Lösungen durch Salzsäure amorph gefällt. Setzt man dagegen einem mikroskopischen Präparat z. B. einen Tropfen verdünnter Säure zu, so gehen die durchsichtigen Krystalle der Bixinkalium-Verbindung in die dunklen undurchsichtigen Krystalle des freien Bixins über.

g) Verhalten zu Salpetersäure. Mit Salpetersäure giebt das Bixin nicht, wie Etti anführt, Oxalsäure, sondern eine Verbindung, welche stickstoffhaltig ist. Um sie zu erhalten, wurde Bixin mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade, unter gelegentlichem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zur Beschleunigung der Reaktion, bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Wasser fällt einen flockigen gelben Niederschlag. Dieser mit Wasser ausgewaschen und getrocknet enthält 50,91 % C. und 5,024 % H. Eine Stickstoffbestimmung ergab 4,025 %. Hieraus lässt sich eine Formel berechnen, etwa wie folgt: $C_{19}H_{22}O_{11}N$, (vielleicht $C_{19}H_{22}(NO_2)O_9$).

h) Die Zersetzung des Bixins durch überhitzten Wasserdampf. Da, wie oben beschrieben, das Molekül des Bixins sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Hitze und Kalk in ein unentwirrbares Gemenge zersplitterte, so war es nicht ausgeschlossen, dass bei minder heftiger Einwirkung vielleicht eher bestimmbare Verbindungen entstehen würden. Für diesen Versuch wurde der Orlean in einer Retorte im Oelbad auf 150—160⁰ erhitzt und gleichzeitig überhitzter Wasserdampf übergeleitet. Nach einiger Zeit begann im gut gekühlten Kühlrohr ein weissliches Destillat sich anzusetzen. Allmählich schieden sich auch in der vorgelegten Florentiner-Flasche feine Oeltröpfchen über dem kondensierten Wasser aus. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis nichts mehr oder höchstens noch Spuren übergingen: dies erforderte für jede Portion 1½ Arbeitstag. Für jede Destillation wurde die Retorte mit 250 g trockenen Orleans beschickt, so dass die 8—9 kg (= 32—36 kg feuchten Orleans), die verarbeitet wurden, im ganzen ca. 10 Wochen allein zur Bereitung des Roh-Destillates in Anspruch nahmen. Der Rückstand in der Retorte hatte seine rote Farbe ganz verloren, und es waren aus ihm bei richtig geleitetem Versuch nur Spuren oder gar kein Farbstoff mehr auszuziehen. Der Rückstand schien nur aus Pflanzenfasern zu bestehen.

Die Gesamtmenge des erhaltenen Rohdestillats betrug ca. 10 bis 12 g, es war von dunkler grünlicher Färbung, welche daher rührte, dass beim wochenlangen Durchleiten des zu überhitzenden Wasserdampfes durch eine stark erhitzte Kupferschlange, allmählich Spuren von Kupfer in das Destillat gelangten. Dieses Kupfer löste sich zum Teil. Um das gelöste Kupfer und mitgerissene feste Partikeln zu entfernen, wurde das Destillat mit Chloroform aufgenommen, filtriert und im Scheidetrichter wiederholt mit schwach salzsaurem Wasser geschüttelt. Die grünliche Lösung verlor hierbei die Färbung; zur Entfernung der Säure wurde mit Wasser ausgewaschen. Das Chloroform wurde bei niederer Temperatur abdestilliert und gewöhnlicher Wasserdampf über den Rückstand geleitet. Hierbei ging ein aromatisch riechendes Oel über, das nicht erstarren wollte. Destillierte bei 100⁰ nur noch ungetrübtes Wasser über, so wurde überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Dieses Destillat erstarrte zu einer Masse, die krystallinische Partieen zeigte.

Um im zuletzt übergegangenen Destillat eine Trennung in chemische Individuen zu erzielen, wurde das Produkt mit sechsprozentiger Natronlauge kräftig gemischt, schwach erwärmt und dann durch Stehenlassen in zwei Schichten getrennt. Danach zu schliessen bestand das Destillat hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen oder sonstigen gegen Laugen indifferenten Verbindungen. Kohlensäure

schied aus der Lauge nichts ab, also waren keine Phenole darin gelöst; Salzsäure bewirkte eine Trübung, so dass man gelöste organische Säuren i. e. ihre Salze darin vermuten konnte.

Mittelst dieser Behandlungsweise konnte nur wenig ausgeschieden werden. Da es nun schien, als ob der flüchtigere Teil des Destillates auch im festen Anteile anwesend sei und das Krystallisieren hindere, so wurde versucht, durch Abpressen auf Thonplatten das Oel zu entfernen. Dies gelang auch und es blieb nach wiederholtem Abpressen eine weisse Masse zurück, die aus Alkohol sich in warzigen federigen Krystallgruppen abschied. Verbrennungen gaben folgendes Resultat: C 74,78%, H 12,11% und daraus O 13,11%. Diese Zahlen stimmen annähernd auf eine Säure der Fettsäure-Reihe. Der Schmelzpunkt lag etwa bei 55°. Ein Vergleich mit einem bekannten Körper (— technisches Stearin —) zeigte, dass das unbekannte Material bei der Seifenbildung sich ebenso verhielt wie das Stearin. Margarinsäure schmilzt bei 55°, aber nach den Angaben der Handbücher wird sie überhaupt nicht in der Natur vorkommend gefunden. Der Körper, welcher in älteren Büchern mit dem Namen Margarinsäure bezeichnet wurde, ist als Gemisch der Säuren C 16 und C 18 bestimmt worden. Die Erkennung des Körpers als eine hochmolekulare Fettsäure deutete auch den Weg an zur Reinigung: mit Kalihydrat wurde fettsaures Kalium gebildet, die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure die Seife zersetzt. Nach gehörigem Auswaschen der abfiltrierten Säure wurde sie in Alkohol gelöst und umkrystallisiert. Dieses ganze Verfahren wurde des öfteren wiederholt.

Das schliesslich erzielte Produkt war weiss mit kaum merklich gelbem Anflug, besass den Schmelzpunkt 58,5° und gab bei der Verbrennung 74,95% Kohlenstoff und 12,43% Wasserstoff. Palmitinsäure enthält 75,00% C und 12,50% H. Unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle, wie sie aus Alkohol erhalten wurden und nach dem Schmelzen, genau das charakteristische Aussehen der Abbildungen und der reinen Palmitinsäure, welche zum Vergleich beigezogen wurde. Die unbekannte Substanz ist also Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt durch eine nicht entfernbare geringe Verunreinigung unter den der reinen Säure heruntergedrückt wird. Durch krystallographische Messungen lässt sich der Identitätsbeweis leider nicht verstärken, da die Krystalle der Palmitinsäure nur mikroskopisch klein sind. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb keine Angaben über Messungen in der einschlägigen Litteratur zu finden waren.

Obgleich nun bei dem eben beschriebenen Destillationsverfahren der in der Retorte befindliche Orlean seine rote Farbe ganz verloren hatte und die Palmitin-Säure also sehr wahrscheinlich aus dem Farb-

stoff des Orlean entstanden war, so wäre doch der Einwand berechtigt, dass die Palmitinsäure in einem anderen Bestandteil ihren Ursprung haben könnte. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde die Zersetzung durch überhitzten Wasserdampf auch mit ganz reinem Bixin vorgenommem und auch hier wurde in dem Destillat Palmitinsäure nachgewiesen. Im Retortenrückstand konnte die Anwesenheit von nicht übergegangener Palmitinsäure durch Ausziehen mit Alkohol u. s w. konstatiert werden.

Etti macht am Schluss seiner Arbeit (l. c.) darauf aufmerksam, dass der Orleanfarbstoff in der Praxis als sehr wenig luft- und lichtbeständig angesehen werde. Hierzu führt er einen Versuch an, welcher diese Ansicht bestätigt: „Eine kleine Probe einer Bixinnatriumlösung, mehrere Monate hindurch möglichst dem direkten Sonnenlichte und dem Zutritt der Luft ausgesetzt, war fast ganz farblos geworden“. Da Etti keine Analyse des farblosen Körpers anführt, so wiederholte ich den Versuch und liess, etwa 4 Monate lang und zwar während des Sommers, eine Bixinsalz-Lösung, unter zeitweiliger Erneuerung der verdampften Flüssigkeit, dem Licht und der Luft ausgesetzt stehen. Leider war ich nicht so glücklich, eine „fast ganz farblose“ Substanz zu erhalten. Diese war vielmehr noch stark rot geblieben, war aber von gelatinöser Konsistenz. Da eine Trennung in verschiedene Bestandteile nicht gelingen wollte, so stellte ich das Gemenge einstweilen beiseite. Als ich dann später bei dem oben beschriebenen Zersetzungsverfahren Palmitinsäure fand, so drängte sich mir die Vermutung auf, dass die gallertige Beschaffenheit vielleicht von der Bildung eines Seifenleimes herrühre. Mit Wasser geschüttelt trat kräftige Schaumbildung ein. Wurde die wässrig-alkoholische Lösung mit Salzsäure gefällt, so fiel mit der Palmitinsäure auch der noch vorhandene Farbstoff aus. Um diesen zu entfernen, wurde längere Zeit mit Tierkohle auf dem Wasserbade erwärmt, eingetrocknet und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung schied Salzsäure und Wasser weisse Flocken aus, die durch ihre Eigenschaften als Palmitinsäure bestimmt wurden.

Der mit gewöhnlichem Wasserdampf flüchtige ölige Bestandteil des Rohdestillates wurde mit Kalilauge behandelt, um etwa darin enthaltene Palmitinsäure in ein Salz zu verwandeln. Hierauf wurde das Oel mit Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel der spontanen Verdampfung überlassen. Die letzten Spuren wurden durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Der sehr kleine Rückstand war ein dickes Oel von angenehm aromatischem Geruch.

Die Verbrennung ergab 82,47 % C, 11,06 % H und daraus 6,47 % O. Nach längerem Stehen im Exsiccator war das Oel dickflüssiger ge-

worden und eine Verbrennung (C 78,52; H 10,33; O 11,15 in Proz.) zeigte, dass Oxydation eingetreten war. Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht.

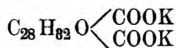
Etti giebt an, dass Fehling'sche Lösung durch Bixin schon in der Kälte reduziert werde. Wie schon Greshoff gefunden hat, ist dies nicht der Fall.

Besprechung der Litteratur und der vorliegenden Untersuchung.

Hauptsächlich ist hierbei auf die Etti'sche Arbeit näher einzugehen. Etti beruft sich bei der Nomenklatur des roten krystallinischen Farbstoffes im Orlean auf Preisser, der mit „Bixin" einen roten amorphen Farbstoff bezeichnet habe. Ganz richtig ist dies nicht, denn Preisser heisst den roten Farbstoff „Bixëin", und ein weisses Reduktionsprodukt daraus, das ausser ihm bis jetzt niemand darstellen konnte, „Bixin". Preisser giebt überhaupt den Verbindungen, welche jetzt Leuko-Körper genannt werden, die Endung — in, und die Endung — ëin den Farbstoffen. Doch der Name hat sich so eingebürgert in der Litteratur, dass unter „Bixin" immer der rote krystallinische Farbstoff des Orlean verstanden wird.

Früheren Beobachtern zufolge soll der Orlean auch einen gelben Farbstoff, das „Orellin", enthalten. Etti sagt hierüber nichts. Trotz Greshoffs Beobachtung, dass die gelbe Farbe von einem Gemenge von Bixin, Harz und Pflanzenschleim herrühre, wird das Orellin noch in den meisten Lehrbüchern als Bestandteil des Orlean aufgeführt. Ich habe gefunden, dass verdünnte Lösungen des reinsten Bixins orangegelbe Farbe besitzen und bei grosser Verdünnung rein gelb sind. Das Lösungsmittel scheint hierbei auch von einigem Einfluss zu sein. Besonders Ligroin löst das Bixin mit ziemlich rein gelber Farbe. Einen sonstigen gelben Farbstoff vermochte ich nicht zu entdecken; als Bestandteil des Orlean sollte er mithin aus den Lehrbüchern verschwinden.

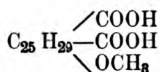
Durch das gleichzeitige Vorhandensein einer Phenylhydrazin-Verbindung sowie der Alkaliverbindung des Bixins ist scheinbar mehr Sauerstoff im Molekül gefunden worden, als der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ entspricht. Denn giebt man der Di-Kalium-Verbindung die Formel



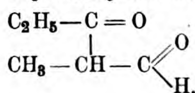
$$C_{28}H_{32}O\begin{cases}COOK\\COOK\end{cases}$$

unter Annahme von 2 Karboxylgruppen und berücksichtigt man weiter, dass ein Sauerstoff-Atom in einer Methoxylgruppe nachge-

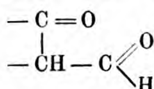
wiesen wurde, so wären die 5 Sauerstoffatome im Bixin-Molekül entsprechend folgender Formel



in Gruppen festgelegt, welche im allgemeinen nicht mit Phenylhydrazin reagieren. Da nun aber dennoch, wie oben beschrieben, eine Phenylhydrazinverbindung sich darstellen lässt, so müssten entweder noch weitere O-Atome im Molekül sein, welche befähigt sind, mit Phenylhydrazin zu reagieren, oder die Gruppierung der O-Atome entspricht nicht den eben angegebenen Formeln. Dieser Widerspruch lässt sich aber erklären oder heben, wenn man im Bixin eine Gruppierung annimmt, analog der des Formyldiäthylketons



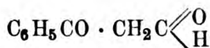
wobei es natürlich im vorliegenden Falle des Bixins nur auf die Gruppe



ankommt.

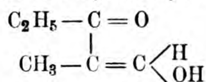
Nach Claisen und Meyerowitz (Ber. 22, 3273) wird das Formyldiäthylketon in Alkali-Karbonaten ohne Zersetzung zu beständigen Salzen gelöst und giebt mit Phenylhydrazin Verbindungen, welche durch Reduktion entstehen. Im Bixin kommt obige Gruppierung zweimal vor, da erstens Mono- und Di-Alkaliverbindungen sich darstellen lassen und zweitens das Bixin sich mit 2 Molekülen Phenylhydrazin verbindet unter Austritt von $4 H_2O$, welches unter dem reduzierenden Einfluss des Phenylhydrazins sich gebildet hat. Der so entstehenden Verbindung $C_{28}H_{32}O(N - NHC_6H_5)_2$ entspricht C 80,53 H 7,38 N 9,39 in %. Gefunden wurde C 79,69 H 6,94 N 9,16. Da das Produkt sich beim Trocknen (siehe früher) allmählich zersetzt, so kann vollständige Uebereinstimmung der Resultate mit der Berechnung nicht erwartet werden. — Nimmt man eine andere Formel an, z. B. $C_{28}H_{34}O_3(N - NHC_6H_5)_2$, so enthält diese C 76,9 H 7,30 N 8,89 in %; hierbei wäre also gar keine Uebereinstimmung.

Eben auf Grund ihres säureartigen Charakters giebt man aber jetzt dem Formyldiäthylketon und analogen Verbindungen (z. B. Benzoylacetaldehyd)



nicht mehr die eben beschriebene Formel eines β-Ketoaldehyds,

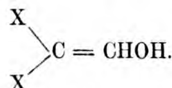
sondern fasst sie als Oxymethylenketone auf mit der Gruppe — CO — CH=CHOH. Also dem Formyldiäthylketon käme die Formel



zu, dem Benzoylaldehyd die Formel $C_6H_5CO \cdot CH:CHOH$, d. h. ein Oxymethylenacetophenon). Nach Claisen (B. 26,2729) übt die Gruppe $X_2C=$ auf eine mit ihr durch 1 C-Atom verbundene Hydroxylgruppe einen annähernd so stark acidifizierenden Einfluss aus wie der doppelt gebundene Sauerstoff:



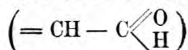
Ameisensäure.



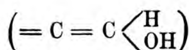
Oxymethylenverbindungen.

So gebaute Verbindungen sollen bezüglich ihrer Acidität nach Claisen von den eigentlichen Karbonsäuren nicht weit entfernt sein, nach einer in der neuesten Auflage von Richter-Anschütz verwerteten Privatmitteilung Claisens sogar den Monokarbonsäuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) an Acidität gleichkommen, bezw. einzelne derselben übertreffen.

Dass Körper, welche kein Carboxyl enthalten, trotzdem wie Säuren fungieren können, vermöge der eben beschriebenen Struktur, diese Thatsache würde die Eigenschaften des Bixins sehr wohl erklären, in einer Hinsicht wenigstens. In einer anderen dagegen ist es mir nicht gelungen, die Thatsachen mit obiger Formulierung völlig in Einklang zu bringen: auf keine Weise konnte ich nämlich alkoholische Hydroxylgruppen nachweisen! Man kann nun entweder die Oxymethylenformulierung zu Grunde legen und annehmen, die Hydroxylgruppen entziehen sich durch besondere Strukturverhältnisse im Bixin-Molekül dem Nachweis, oder man kann auf die ursprüngliche Strukturformel eines β-Ketoaldehyds zurückgreifend annehmen, die Nachbarschaft der Ketogruppe wirke acidifizierend auf die Aldehydgruppe. Diese Annahme erklärt natürlich, warum Hydroxylgruppen nicht nachzuweisen waren; ob aber der Säurecharakter durch die Annahme genügend motiviert ist, wäre nur schwierig festzustellen. — Sehr wohl möglich ist es auch, dass das Bixin sowohl im Sinne der β-Ketoaldehydformel



als auch unter Bindungswechsel im Sinne der Oxymethylen-Keton-Formel



reagieren kann. Die Reaktionen nach der Oxymethylen-Keton-Formel wären in alkalischer Lösung zu erwarten, wie dies auch thatsächlich der Fall ist.

Solange obige Verhältnisse noch nicht klar gelegt sind, ist es auch unmöglich zu entscheiden, welcher Art die gebildete Phenylhydrazin-Verbindung ist, d. h. ob Pyrazol-Ringe oder Osazon- resp. Oson-ähnliche Körper entstehen.

Zusammenfassung.

Der Stand unserer Kenntnisse des Orleans wäre nach Vorliegendem etwa folgender:

Ein gelber Farbstoff (das sogenannte Orellin) ist im Orlean nicht vorhanden.

Die von mir beschriebene Methode zur Darstellung des reinen Farbstoffes ist bei verschiedenen Orleansorten gleich erfolgreich, während Ettis Verfahren häufig zu versagen scheint, d. h. nicht immer krystallisiertes Bixin liefert (nach meinen Versuchen überhaupt nicht).

Das „Bixin" bildet glänzende Krystalle, die bei 189,0^0 zu einer rötlichen Flüssigkeit schmelzen.

Die aus der Verbrennung (zuerst von Etti) berechnete Formel $C_{28}H_{34}O_5$ wird bestätigt durch Darstellung von Bixin-Alkali-Verbindungen, in welchen Bixin wie eine zweibasische Säure fungiert, denn Na oder K kann ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzen.

Nach der Zeissel'schen Methode mit Jodwasserstoffsäure wurde die Anwesenheit einer Alkoxylgruppe festgestellt und diese nach dem Beckmann'schen Verfahren mit Phenylisocyanat als Methoxylgruppe erkannt.

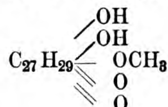
Hydroxylgruppen nachzuweisen wollte auf keine Weise gelingen. Weder die Oxydations- noch die Reduktionsversuche, so zahlreich und so verschieden sie auch angestellt wurden, liessen einen Schluss auf die Konstitution des Farbstoffes zu: es scheint immer eine tiefgehende Spaltung einzutreten.

Aehnlich liegen die Verhältnisse der Kalk- und Zinkstaubdestillation. Etti erhielt allerdings bei letzterer: Metaxylol, Metaäthyltoluol und einen Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichen Formel $C_{14}H_{14}$. Die Möglichkeit aber, dass diese Verbindungen durch Polymerisation in der Hitze entstanden sein könnten, ist vielleicht nicht auszuschliessen, umsomehr, da auch bei der Kalkstaubdestillation ein Gemenge von hoch- und niedersiedenden Körpern, darunter auch solche mit Acetylenbindung überging.

Auf eine pyrogene Synthese obiger Kohlenwasserstoffe deutet meiner Ansicht nach auch die Bildung der Palmitinsäure bei der Wasserdampfdestillation: denn wenn schon im Bixin das Metaxylol resp. Metaäthyltoluol als solche vorhanden sein sollten, so wäre es auffallend, dass aus ihnen Palmitinsäure entstehen sollte bei der immerhin nicht sehr hohen Temperatur der Wasserdampfdestillation. Ich glaube, dass eher anzunehmen ist, dass die in der Palmitinsäure enthaltene Kette von 16 Kohlenstoffatomen als solche im Molekül des Bixins existiert. Allerdings erleichtert diese Annahme die Erklärung des Farbstoffcharakters des Bixins nicht, im Gegenteil kompliziert sie die Verhältnisse.

Wie schon die meisten früheren Untersuchungen zu dem Schlusse führten, dass im Bixin eine harzartige Verbindung vorliege, so scheinen mir auch die Resultate vorstehender Arbeit zum gleichen Schluss zu führen.

Vorderhand lässt sich natürlich eine Konstitutionsformel für das Bixin noch nicht aufstellen. Die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ lässt sich soweit auflösen, wie nachfolgende Formel es andeutet:



(vergl. die Einschränkung p. 78), darin ist in C_{27} eine Kette von C_{16} enthalten. Neben dieser aliphatischen Kette ist wohl ziemlich sicher eine aromatische Gruppe im Bixin enthalten, denn alle Farbstoffe, welche nur aus C, H und O bestehen, enthalten aromatische Gruppen. Zieht man Farbstoffe in Betracht, die auch andere Elemente, z. B. Schwefel- oder Stickstoff, enthalten, so sind Murexid, Canarin und vielleicht Cachou de Laval anzuführen. Die letzten zwei sind noch nicht genau untersucht, das Murexid enthält, seiner Entstehung aus Harnsäure entsprechend, jedenfalls keine aromatische Gruppe und bei allen drei ist es der Stickstoff bezw. der Schwefel, der den Farbstoffcharakter verleiht. Es ist also keine Verbindung aus C, H und O bekannt, welche ausgesprochener Farbstoff ist und nicht aromatische Gruppen im Molekül enthält.

Bemerkungen zur quantitativen Ermittelung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen Analyse.

Von Prof. Dr. C. Kippenberger.

(Eingegangen den 1. I. 1900.)

Die Untersuchungen von A. Desgrez[1]) haben gezeigt, dass Chloroform nicht allein mit alkoholischer Alkalihydroxydlösung reagiert (Dumas'sche Reaktion[2]), sondern auch durch wässeriges Alkali zerlegt werden kann. A. Belohoubek[3]), andererseits auch J. Thiele in Gemeinschaft mit Frankland Dent[4]) bestätigen dieses Resultat der Desgrez'schen Untersuchung, und ersterer erweiterte dieselbe durch experimentelle Beiträge über die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf Chloroform. Naturgemäss musste das Chloralhydrat ein dem Chloroform analoges Verhalten zeigen, da aus dem Chloralhydrat bei der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak sich zunächst Chloroform bildet neben Ameisensäure bezgl. deren Salze.

Es muss nun eingeschaltet werden, dass bereits Liebig[5]), sowie auch Dumas[6]) die Zersetzung des Chloroforms durch wässerige Kalilösung andeuten und dass Tanret eine Notiz veröffentlichte, laut welcher sich eine Mischung von wässerigen Lösungen des Chloralhydrats, Alkali und Alkalipermanganat so zersetze, dass Kohlenoxyd gasförmig entweicht und in der Flüssigkeit Alkalikarbonat, Alkaliformiat und Alkalichlorid verbleiben soll[7]). Ausserdem hat M. Hermann[8]) die Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Bromoform erörtert.

War der nächstliegende Gedanke nun der, die Resultate dieser experimentellen Untersuchungen auf physiologisches Gebiet zu über-

---

1) Academ. des sciences, Sitzg. vom 15. Novbr. 1897; nach Chem.-Ztg. 1897, pag. 1003.

2) Siehe auch Soubeiran: Annal. de Chim. et de Phys. **48,** pag. 131 und Regnault: ibidem **66,** pag. 318 und Journ. f. prakt. Chem. **19,** pag. 210.

3) Vestnik. kral. ceske spolecnosti nauk 1897, II. Kl., **47,** pag. 1; nach Chem.-Ztg. Repert. 1898, pag. 10.

4) Liebig's Annal. **302,** pag. 273.

5) Poggend. Annal. **24,** pag. 252.

6) Poggend. Annal. **31,** pag. 657.

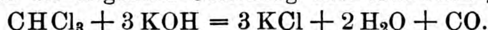
7) Vergl. hierzu Société chimique de Paris, Sitzg. vom 12. Nov. 1897; nach Chem.-Ztg. 1898, pag. 4. Die Ameisensäure dürfte durch die Gegenwart des Permanganats alsbald oxydiert sein. (Der Verf.)

8) Liebig's Ann. **95,** pag. 21.

tragen, speziell um dadurch die in der Narkose mit Chloroform auftretenden, den menschlichen Organismus schädigenden Nebenreaktionen zu erklären[1]), so musste andererseits aber auch der Chemiker den, zwischen Chloroform und wässerigen Lösungen von Alkali eintretenden Reaktionserscheinungen im analytischen Laboratorium eine ernste Beachtung zuwenden, um Fehler zu vermeiden, die bei der Isolierung sowohl wie bei der Ermittelung der Menge genannter chemischen Körper — Chloroform und Chloralhydrat — nach alten, allgemein als genau geltenden Methoden nunmehr unvermeidlich scheinen. Namentlich tritt dieses für die gerichtlich-chemische Praxis in Frage.

I.

Der Reaktionsverlauf zwischen Chloroform und wässerigem Alkali wird in der folgenden Gleichung zum Ausdruck gebracht:



$$CHCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + 2\,H_2O + CO.$$

Als begleitende Produkte pflegen in geringer Menge Ameisensäure und Kohlensäure aufzutreten[2]).

Das Experiment, bei gewöhnlicher Temperatur unter Anschluss eines Gasvolumeters durchgeführt, bestätigt die Bildung von Kohlenoxyd; die Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit lässt die Gegenwart von Salzsäure bezgl. deren Salz erkennen.

Ergiebt sich daher einerseits klar, dass die Reaktion im Endresultat obiger Formel entspricht, so ist es doch möglich, dass intermediär noch andere Produkte enstehen werden. Thiele und Dent[3]) nehmen im Anschlusse an die von Geuther[4]) gegebene theoretische Notiz an, dass sich zuerst nur ein Molekül Salzsäure bildet unter Bildung von Dichlormethylen und letzteres darauf zur Zerlegung gelangt. Nun hat aber Goldschmidt[5]) gezeigt, dass Tetrachlormethan beim Erhitzen mit wenig Wasser Chlorkohlenoxyd abspaltet, das bei Gegenwart von viel Wasser natürlich in Kohlensäure und Salzsäure zerfällt. Ferner

---

[1]) Vergl. hierzu die Arbeiten von: Desgrez in Gemeinschaft mit Nicloux: Compt. rend. **125**, pag. 973—975 u. **126**, pag. 758—760; Nicloux: Compt. rend. **126**, pag. 1526; L. de Saint-Martin: Compt. rend. **126**, pag. 533—535 u. pag. 1036—1039; Belohoubek: loc. cit. sub. **3**; D. Vitali: Bull. Chim. Farm. 1899, pag. 29 (Chem. Zentrbl. 1899, pag. 61, Apoth.-Ztg. 1899, pag. 629). Auch dürfte hier die von Schumburg durchgeführte Studie über die Art der Bildung von Zersetzungsprodukten des Chloroforms bei Gaslicht (Hygien. Rundschau 1898, pag. 920) von Bedeutung sein.

[2]) Desgrez loc. cit. sub. 1.

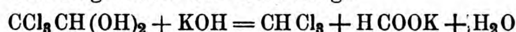
[3]) loc. cit. sub. 4.

[4]) Liebig's Ann. **123**, pag. 121.

[5]) Ber. d. D. chem. Ges. 1881, pag. 927.

hat Schützenberger[1]) durch Erhitzen von Tetrachlormethan mit Zinkoxyd auf 200° die Bildung von Chlorkohlenoxyd beobachtet. Die Analogie der Bildung von Clorkohlenoxyd $CO \cdot Cl_2$ bei der Einwirkung von wässeriger Alkalihydroxydlösung auf Chloroform liegt logischer Weise als Hypothese nahe; sie kann aber nur eine intermediäre sein, da bei dem Trichlormethan gleichzeitig mit je 1 Molekül Chlorkohlenoxyd auch zwei Atome Wasserstoff verfügbar sind, welche die sofortige Reduktion bewirken, sodass Kohlenoxyd und Salzsäure als Endprodukt erscheinen müssen. Unter Zugrundelegung dieser Verhältnisse wird es auch erklärlich, warum sich bei der Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Tetrachlormethan bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur eines Gases, also auch nicht Kohlenoxyd, bildet, während unter Zugrundelegung der entgegengesetzten Annahme die Bildung von Dichlormethylen unter Freiwerden von Kohlensäure zu erwarten sein würde. Das Experiment bei gewöhnlicher Temperatur mit bariumhydroxydhaltiger Alkalilauge durchgeführt, lässt deutlich erkennen, dass Kohlensäure nicht gebildet wird. Auch müsste es möglich sein, das Dichlormethylen unter Anwendung von wenig Alkalihydroxyd und viel Chloroform zu isolieren, was aber nicht der Fall ist. —

Die in der Praxis hauptsächlich in Anwendung gezogene Methode der Ermittelung der Quantität des auf die eine oder die andere Art isolierten Chloralhydrats, beruht auf der Zerlegung dieses Körpers mit titrirter Kalilauge nach der Gleichung:



$$CCl_3CH(OH)_2 + KOH = CHCl_3 + HCOOK + H_2O$$

und Titration der im Ueberschusse angewendeten Alkalilösung.

Aus den obigen Erörterungen folgt von selbst, dass diese Methode dann unrichtige Resultate giebt, sobald der Einwirkung der notwendigerweise im Ueberschusse anzuwendenden Alkalilauge auf das bei der Reaktion gebildete Chloroform Spielraum geboten wird, indem alsdann Zersetzung zwischen Chloroform und Alkalihydroxyd nach obiger Gleichung erfolgt, mithin ein zu hohes Resultat für Chloralhydrat erzielt wird. Es ergeben sich daher die Fragen: a) ist die Zerlegung des Chloralhydrats durch verdünnte Alkalilaugen in Chloroform und ameisensaures Alkali bei gewöhnlicher Temperatur eine momentane oder geht dieselbe nur langsam vor sich, und b) wirken stark verdünnte Laugen auf Chloralhydrat, namentlich aber auf Chloroform ebenfalls ein?

Versuche:

1. 3,0 Chloralhydrat in 100 ccm H_2O gelöst, mit 29 ccm N·NaOH versetzt und direkt nach dem Umschütteln mit N·HCl unter Anwendung von

---

[1]) Beilstein, Handbuch I, pag. 546.

Azolithminlösung[1]) als Indikator zurücktitriert, ergab einen Verbrauch von 18,2 ccm N.-NaOH = 3,0121 $CCl_3CH(OH)_2$ [2]).

2. 3,0 Chloralhydrat in 100 ccm H_2O gelöst, mit 60 ccm ½ N.-NaOH wie oben; nach 2stündiger Einwirkung:
37,8 ccm ½ N.-NaOH-Verbrauch = 3,1279 $CCl_3CH(OH)_2$.

3. 3,0 Chloralhydrat in 40 ccm H_2O gelöst, mit 60 ccm ½ N.-NaOH versetzt; nach 3½ stündiger Einwirkung:
38,0 ccm ½ N.-NaOH-Verbrauch = 3,1445 $CCl_3CH(OH)_2$.

4. Dasselbe Experiment wie in Versuch 3 nach 20stündiger Einwirkung:
42,9 ccm ½ N.-NaOH-Verbrauch = 3,5582 $CCl_3CH(OH)_2$.

5. 0,3 Chloralhydrat in 50 ccm H_2O gelöst, mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH versetzt; nach 1 Stunde:
18,8 $^1/_{10}$ N.-NaOH-Verbrauch = 0,3114 $CCl_3CH(OH)_2$.

6. Dasselbe Experiment, wie in Versuch 5, sofort:
14,8 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH-Verbrauch = 0,2449 $CCl_3CH(OH)_2$.

7. 10,0 Chloroform mit 100 ccm H_2O und 10 ccm $^1/_{50}$ N.-NaOH durchschüttelt, verbrauchten nach 7 Minuten langer Einwirkung der Reagentien 9,7 ccm $^1/_{50}$ N.-HCl zur Zurücknahme der Lauge. Verlust: 0,3 ccm $^1/_{50}$ N.-NaOH.

8. Derselbe Versuch nach 1stündiger Einwirkung ergab einen Verlust an 0,5 ccm $^1/_{50}$ N.-Lösung.

Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die Alkalihydroxydlösung auf das direkt in Anwendung gezogene Chloralhydrat, wie auch auf das während der Reaktion mit Chloralhydrat entstehende Chloroform zweifellos einzuwirken vermag, dass aber dieser Einfluss bei der titrimetrischen Bestimmung des Chloralhydrats in wässeriger Lösung mittelst titrierter Alkalilösung unter den normalen Verhältnissen keine wesentliche Fehlerquelle veranlasst, wenn man die Operation bei gewöhnlicher Temperatur und möglichst ohne Unterbrechung vornimmt. Soll dabei die Zerlegung des Chloralhydrats mit Sicherheit eine vollständige sein, so darf man in der Verdünnung der Reagentien nicht weiter gehen als bis zur $^1/_5$ N.-Stärke des in der Flüssigkeit vorhandenen Alkalihydroxyds. Die Anwendung von stark verdünnten Alkalilösungen, z. B. solchen von $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ N.-Stärke ist also bei der titrimetrischen Bestimmung des Chloralhydrats zu umgehen, da in solchen Fällen die Einwirkung des Alkali auf das Choralhydrat nur langsam stattfindet und die Mitwirkung von Wärme beansprucht. In der Wärme aber findet zwischen dem Chloroform und Alkali eine ganz besonders energische Einwirkung statt.

---

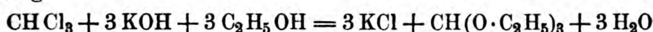
[1]) Auf Empfindlichkeit eingestellte Lösung von Azolithmin in alkalihydroxydhaltigem Wasser.

[2]) 1 ccm N · NaOH = 0,1655 $CCl_3CH(OH)_2$.

Mit dem oben gebrauchten Ausdruck „normale Verhältnisse" bezeichne ich die Art der gerichtlich-chemischen Fälle, wie solche in der Praxis vorzukommen pflegen. Es handelt sich dabei fast nie um ganz kleine Mengen Chloralhydrats[1]). Nur wenn Ausgrabungen alter Leichen behufs Nachweises dieses Giftstoffes erfolgen, dürfte die den Tod des Individuums verursacht habende Menge Chloralhydrat in Folge der während der Zersetzung der Leichenteile entstehenden, teilweise stark alkalisch reagierenden Produkte, zum Teil in Chloroform und andere Produkte zerlegt sein, worauf die Möglichkeit einer teilweisen Verdunstung dieses Chloroforms als wahrscheinlich anzusehen ist.

Sehr kleine Mengen Chloralhydrat, auch Chloroform werden aber besser nach anderen Methoden quantitativ bestimmt. Von solchen führe ich an:

1. Die Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge nach der Gleichung:



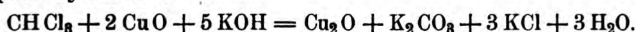
$$CHCl_3 + 3\,KOH + 3\,C_2H_5OH = 3\,KCl + CH(O \cdot C_2H_5)_3 + 3\,H_2O$$

und Bestimmung des Chlors nach Verjagen des Alkohols[2]).

Es ist hier von Vorteil und bei der Bestimmung von Chloralhydrat Bedingung, dass die von der Behandlung des Untersuchungsmaterials mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung resultierende Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht werde. Dadurch werden ameisensaure Salze in Karbonate umgewandelt. In der mit Wasser aufgenommenen, nötigenfalls filtrierten Flüssigkeit erfolgt die Bestimmung des Chlors in bekannter Weise.

100 Cl = 155,51 Chloralhydrat,
= 112,23 Chloroform.

2. Einwirkung auf Fehling'sche Lösung[3]); es tritt Reduktion zu Kupferoxydul ein:



$$CHCl_3 + 2\,CuO + 5\,KOH = Cu_2O + K_2CO_3 + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Man erhitzt die Mischungen mehrere Stunden lang im Druckfläschchen unter Benutzung des erwärmten Wasserbades, sammelt das Kupferoxydul im Allihn'schen Rohre über einem Asbestpfropfen, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether aus, reduziert nach dem Trocknen in bekannter Weise im Wasserstoffstrom und wägt als Kupfer.

Es ist in den Lehrbüchern die Ansicht vertreten, dass sich bei der Einwirkung von Fehling'scher Lösung auf Chloroform intermediär ameisensaures Salz bilde und dass dieses die Reduktion des Kupfer-

---

1) Das Arzneibuch für das Deutsche Reich giebt als maximale Einzelgabe 3,0 und als maximale Tagesgabe 6,0 Chloralhydrat an.

2) L. de Saint-Martin. Compt. rend. **106**, pag. 492.

3) E. Beaudrimont, Ztschr. f. analyt. Chem. IX, pag. 269.

oxyds zu Kupferoxydul bewirke. Das ist nun, wie sich aus meinen Versuchen ergiebt, eine irrtümliche Annahme. Denn bei der Temperatur des kochenden Wasserbades vermag ameisensaures Salz die Fehling'sche Lösung nicht zu reduzieren; Versuche, sowohl solche unter Benutzung des Druckfläschchens und unter Erhitzen während mehrerer Stunden, als auch solche im Reagensrohre unter Erhitzen über freier Flamme führen nicht zur Bildung von Kupferoxydul. Theoretisch unmöglich ist die reduzierende Wirkung der Ameisensäure auf Kupferoxydsalz deshalb nicht, weil sich bekanntermassen viele ameisensauren Salze beim Erhitzen mit Wasser zwischen 100—175° in Karbonate bezgl. Oxyde, Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegen und sodann die Bedingungen zur Reduktionsfähigkeit des Kupfersalzes gegeben sind. Denn bei der Einwirkung von Chloroform bezgl. Chloralhydrat auf Fehling'sche Lösung ist es das sich aus Alkalihydroxyd und Chloroform bildende Kohlenoxyd, welches die Reduktion bewirkt. Versuche unter Anwendung reinen Kohlenoxydgases und Fehling'scher Lösung lassen die Fähigkeit, das Kupfersalz zu Kupferoxydul zu reduzieren, erkennen. Ausserdem giebt auch der mit Chloralhydrat und Fehling'scher Lösung angestellte Versuch ein Resultat, das gegen die Ansicht der Reaktionsfähigkeit zwischen ameisensaurem Salz und Fehling'scher Lösung unter den hier gegebenen Verhältnissen spricht:

Versuche.

In Anwendung gelangte:

a) eine wässerige Kupfersalzlösung, enthaltend in 300 ccm: 9,0 krystallisiertes Kupfersulfat, 45,0 Seignettesalz und 35,0 Natriumhydroxyd,

b) eine wässerige Chloralhydratlösung 5 : 100.

1. 75 ccm Kupfersalzlösung wurden im Druckfläschchen mit 7,5 ccm Chloralhydratlösung vermischt, sofort fest verschlossen und im kochenden Wasserbade während einer Stunde erhitzt. Das hierauf im Allihn'schen Rohre gesammelte Kupferoxydul im Wasserstoffstrome reduziert, ergab:

0,2688 Kupfer, entsprechend 0,3495 Chloralhydrat.

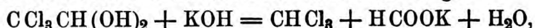
2. Derselbe Versuch, nach 3 Stunden langem Erhitzen, ergab:

0,2726 Kupfer, entsprechend 0,3544 Chloralhydrat.

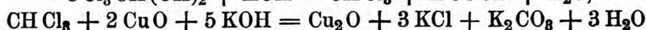
3. Derselbe Versuch, nach ¾ stündigem Erhitzen, worauf 18 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde, ergab:

0,2616 Kupfer, entsprechend 0,3401 Chloralhydrat.

Ist der Verlauf der Reaktion nach den Gleichungen:



$$CCl_3CH(OH)_2 + KOH = CHCl_3 + HCOOK + H_2O,$$



$$CHCl_3 + 2\,CuO + 5\,KOH = Cu_2O + 3\,KCl + K_2CO_3 + 3\,H_2O$$

erfolgt, so entsprechen die erhaltenen Zahlen annähernd dem theoretischen Werte; würde aber auch das ameisensaure Salz — erste Phase der Zersetzung — mit in Wirkung getreten sein, so hätte die doppelte Menge Kupfer erhalten werden müssen.

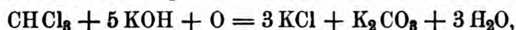
Es muss demnach auch angenommen werden, dass bei dieser Methode:

100 Cu = 130,02 Chloralhydrat,
= 93,84 Chloroform

entsprechen, was in den drei Versuchen auch in Anrechnung gebracht ist. Die geringe, von der theoretischen Zahl abweichende Differenz (der Theorie entsprechen 0,375 Chloralhydrat) erklärt sich durch die bei der Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Chloroform eingetretene Nebenreaktion, indem unter dem Einflusse der Versuchsbedingungen — Druckverhältnisse unter Verschluss der Flasche — Kohlenoxyd zu einem sehr geringen Teile mit dem Natriumhydroxyd der Lösung unter Bildung ameisensauren Salzes reagiert. Das letztere wirkt aber, wie ich gezeigt habe, nicht reduzierend; infolgedessen fallen die Resultate etwas zu niedrig aus.

Die Bestimmung des Chloroforms und des Chloralhydrats mittelst Fehling'scher Lösung führt also zu Resultaten, die nicht absolut genau sein werden, sondern um ein geringes zu niedrig ausfallen. In den meisten Fällen der Praxis dürfte diese Fehlerquelle keine bedeutsame Rolle spielen.

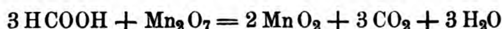
3. Vortmann[1]) empfiehlt bei kleinen Mengen Chloroform folgendes jodometrische Verfahren: Man erhitzt eine Mischung mit Kalilauge und Permanganatlösung bestimmter Konzentration im Druckfläschchen mehrere Stunden lang, lässt erkalten, fügt Jodkalium und Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung. Der Gehalt der in Anwendung gelangenden Permanganatlösung ist vorher auf jodometrischem Wege zu ermitteln. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



$$CHCl_3 + 5\,KOH + O = 3\,KCl + K_2CO_3 + 3\,H_2O,$$

sodass 2 Atome Jod 1 Molekül Chloroform entsprechen[2]).

Diese Methode lässt sich natürlich auch bei Chloralhydrat anwenden; es ist hier zu berücksichtigen, dass sich durch Wechselwirkung zwischen Chloralhydrat und Alkalihydroxyd ameisensaures Salz bildet, das in der alkalischen Lösung mit dem Permanganat im Sinne der Gleichung:

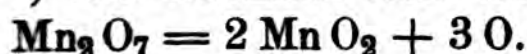


$$3\,HCOOH + Mn_2O_7 = 2\,MnO_2 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

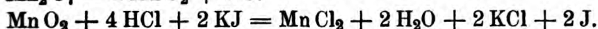
reagiert, mithin entsprechen hier 4 Atome Jod 1 Molekül Chloralhydrat.

1) Anleitung zur chem. Analyse, pag. 101 und 401.

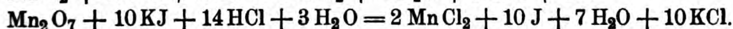
2) Die Reaktion lässt sich in folgende drei Phasen auflösen:



$Mn_2O_7 = 2\,MnO_2 + 3\,O.$



$MnO_2 + 4\,HCl + 2\,KJ = MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,KCl + 2\,J.$



$Mn_2O_7 + 10\,KJ + 14\,HCl + 3\,H_2O = 2\,MnCl_2 + 10\,J + 7\,H_2O + 10\,KCl.$

Der Umstand, dass bei dieser Methode auch die Reaktionsfähigkeit der Ameisensäure bezgl. deren Salze in Wirkung tritt, lässt mit Bezug auf meine obigen Erörterungen den Vorteil derselben gegenüber den anderen Methoden erkennen.

II.

Es ist in der gerichtlich-chemischen Analyse nur sehr selten der Fall gegeben, dass eine Chloralhydratlösung vorliegt, deren Gehalt direkt nach einem der in Abschnitt I beschriebenen Verfahren ermittelt werden kann; in den meisten Fällen ist zunächst die Isolierung aus organischem Untersuchungsmaterial (Leichenteilen) notwendig. Dieselbe pflegt bekanntermafsen durch eine Destillation bewirkt zu werden, bei der das mit Wasser zur Breiform gebrachte und alkalisch gemachte Untersuchungsmaterial für sich oder mit gespannten Dämpfen in einem entsprechend zusammengesetzten Apparate erhitzt wird. Hierbei wird das Chloralhydrat zu Chloroform und Ameisensäure zerlegt[1]). Es ergiebt sich nun von selbst, dass, wenn man mit Alkalihydroxyd alkalisiert, eine weitere Zersetzung, analog wie in Abschnitt I angegeben, in Kohlenoxyd und Salzsäure, bezgl. deren Salz, erfolgt. Da es sich nun in der Praxis eingebürgert hat, hierbei das Untersuchungsobjekt mit Magnesiumoxyd zu vermischen, um der zersetzenden Wirkung etwaiger anderer Giftstoffe durch Alkalihydroxyd vorzubeugen, so musste auch nach dieser Richtung eine Versuchsreihe eingeschoben werden, wobei auch Calciumoxyd berücksichtigt wurde.

Versuche:

1. Eine Lösung von 5,0 Chloralhydrat in 100 ccm H_2O, mit 10 g MgO vermischt, wurde ½ Stunde lang im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Filtrat dieser Flüssigkeit, mit Silbernitratlösung geprüft, zeigte alsdann die Gegenwart beträchtlicher Mengen Salzsäure an. 20 ccm des Filtrats, mit Salpetersäure schwach übersättigt und mit $^1/_{100}$-N.-Silbernitratlösung im Ueberschusse und Eisenammoniakalaunlösung versetzt und nun mit Rhodanammonlösung zurücktitriert, zeigte einen Verbrauch von 86,4 ccm $^1/_{100}$ N.-$AgNO_3$ an; es entspricht dieses der Gesamtmenge von 0,1534 Chlor in Form von Salzsäure bezgl. Magnesiumchlorid, was der Zersetzung von 0,2384 Chloralhydrat gleichkommt.

2. Eine Lösung von 5,0 Chloralhydrat in 200 ccm H_2O, ebenfalls mit 10 g MgO vermischt und nun, analog wie es in der gerichtlich-chemischen Analyse stattzufinden pflegt, der Destillation unterworfen, liess im Destillations-

---

[1]) Die Destillation in saurem Zustande des Untersuchungsobjektes wird nur dann vorgenommen, wenn man die Isolierung einer als corpus delicti vorzulegenden Quantität Chloralhydrat erzielen will.

rückstande die Gegenwart von 0,2016 Chlor in Form von Magnesiumchlorid erkennen (Prüfung wie unter 1), was der Zersetzung von 0,3133 Chloralhydrat gleichkommt.

3. 100 ccm H_2O, mit 10 g MgO und 20 g Chloroform durchschüttelt und im Wasserbade am Rückflusskühler während 20 Minuten erhitzt, liess in 40 ccm des erkalteten Filtrates die Gegenwart von nur 0,0059 Chlor in Form von Magnesiumchlorid erkennen, gleichkommend mit der Zersetzung von 0,0066 Chloroform.

4. Eine Lösung von 5,0 Chloralhydrat in 200 ccm H_2O, mit 5 g Calciumoxyd vermischt, liess nach einstündigem Erhitzen die Gegenwart von 0,4759 Chlor in Form von Calciumchlorid erkennen, entsprechend der Zersetzung von 0,7395 Chloralhydrat.

Auf Grund der erhaltenen Zahlen lässt sich unbedenklich aussprechen, dass die Zersetzung des bei der Zerlegung des Chloralhydrats gebildeten Chloroforms durch Magnesiumoxyd unter den normalen Arbeitsverhältnissen eine zwar nicht grosse, doch immerhin zu berücksichtigende ist und die namentlich dann von Belang ist, wenn die vorgefundene Menge Chloralhydrat sich der letalen Dosis nähert. Bei Anwendung von Calciumoxyd muss diese Zersetzung schon als beträchtlich angesehen werden.

III.

Es geht nun in der Praxis nicht an, etwa die Chloride im Rückstande der Destillation zu bestimmen, um damit die Zersetzung des Chloralhydrats bezgl. des Chloroforms zahlengemäss festzustellen, indem das Untersuchungsobjekt ausser dem aus diesem Körper abgespaltenen Chlor fast stets mehr oder minder grosse Mengen freie Salzsäure oder Chloride enthält. Es wird vielmehr das Bestreben sein müssen, eine Methode aufzustellen, nach welcher ein anderes der bei der Einwirkung von alkalisch reagierenden Flüssigkeiten auf Chloralhydrat bezgl. Chloroform auftretenden Zersetzungsprodukte exakt bestimmt wird. Dieses Produkt ist hier das Kohlenoxyd.

Es sind namentlich in der letzten Zeit von physiologischen Chemikern recht häufig Vorschläge zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd gemacht worden.

O. Boudouard[1]) untersuchte die Einwirkung auf Nickel- und Kobaltoxyd, im Anschlusse an Untersuchungen über solche mit Eisenoxyd[2]). Schlagdenhauffen und Pagel[3]) berichten über Versuche mit Molybdänsäure, Chromsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Zinnsäure, Antimonsäure

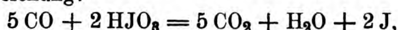
---

1) Compt. rend. **128**, pag. 307—309.

2) Compt. rend. **128**, pag. 98.

3) Compt. rend. **126**, pag. 746 und **128**, pag. 309—312,

und antimonige Säure, bei denen nur negative Resultate erzielt wurden, während Silberoxyd, Kupferoxydul, Wismutoxyd und Bleioxyd bessere Resultate erzielen liessen und es sich zeigte, dass das Oxyd des Silbers bei einer Temperatur von 60° und das des Kupfers bei einer solchen von 300° durch Kohlenoxyd vollkommen reduziert wird. A. Gautier[1]) macht gegenüber diesen Versuchen geltend, dass er bereits früher ähnliche Versuche angestellt habe, ohne eine quantitativ verlaufende Reaktion in der Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Metalloxyde konstatieren zu können. M. Nicloux[2]) erörtert die bekannte und bereits von C. de la Harpe und Fr. Reverdin[3]) für analytische Zwecke benutzte Thatsache der Zerlegung von Jodsäure durch Kohlenoxyd bei 150° unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung von Jod gemäss der Gleichung:



$$5\,CO + 2\,HJO_3 = 5\,CO_2 + H_2O + 2\,J,$$

wobei das Jod titrimetrisch oder kolorimetrisch bestimmt werden kann. Hierzu soll dasselbe in Dampfform in Natronlauge übergeführt und alsdann in bekannter Weise in Lösung in freien Zustand übergeführt werden. Nach A. Gautier[4]) tritt die Reaktion zwischen Jodsäure und Kohlenoxyd schon bei 30° ein und verläuft bei 60° quantitativ. Nachdem Gautier alsdann die Bestimmung der bei dieser Reaktion gebildeten Kohlensäure mit Erfolg durchgeführt, wird von ihm auch noch eine Methode angegeben, nach welcher reduziertes, pulverförmiges Kupfer bei 100° die der Luft beigemengten Joddämpfe vollständig zu absorbieren vermag[5]). Nach demselben Autor ist sowohl die Methode von Berthelot, nach welcher das Kohlenoxyd mit Hilfe von ammoniakalischer Silbernitratlösung bestimmt wird[6]), als auch das von Marmet angegebene Verfahren, bestehend in der Umwandlung des Kohlenoxyds durch Permanganat in Gegenwart von Silbersalzen zu Kohlensäure[7]) nicht exakt. Das letztere Verfahren wird auch von F. Jean[8]) in ungünstigem Sinne beurteilt.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Ferrocyankalium verläuft nach J. A. Müller[9]) unter Bildung von Kaliumkarbonylferrocyanür nach der Gleichung:



$$K_4Fe(CN)_6 + CO + H_2O = K_3Fe(CN)_5CO + NH_3 + HCOOK.$$

Die Reaktion, bei einer Temperatur von 130—135° am günstigsten, ist nicht eine umkehrbare, doch verläuft sie nicht quantitativ und wird daher bei analytischen Methoden keine brauchbaren Resultate geben können.

---

[1]) Compt. rend. **128,** pag. 487—488.

[2]) Compt. rend. **126,** pag. 746.

[3]) Chem.-Ztg. 1888, pag. 1726.

[4]) Compt. rend. **126,** pag. 793—795 und pag. 931—937.

[5]) Compt. rend. **126,** pag. 1299.

[6]) Bull. Soc. Chim. 1891 [3], **5,** pag. 569.

[7]) Bull. Soc. Chim. 1897 [3], **17,** pag. 467.

[8]) Ann. Chim. anal. Appl. **3,** pag. 260—61; nach Chem. Ztrbl. 1898, II, pag. 641.

[9]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris [3], **21,** pag. 472—475; nach Chem. Ztrbl. 1899, II, pag. 12.

Diese sämtlichen Vorschläge, teilweise sicherlich brauchbar bei gewissen physiologischen Untersuchungen, können bei der hier in Frage tretenden Methode nicht Verwendung finden, da dieselben einerseits teilweise an der Unvollständigkeit der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und dem Reagens scheitern, andererseits teilweise an dem Uebelstande leiden, ein absolut trockenes Kohlenoxydgas zu bedingen, was bei dem Destillationsverfahren mit Exaktheit nicht leicht zu erreichen ist.

Das Kohlenoxyd quantitativ durch ein flüssiges Absorptionsmittel zu bestimmen, sollte nach den Angaben, auf welche man sich bei der Bestimmung von Kohlenoxyd in mit diesem Gifte geschwängertem Blute stützt, mittelst Palladiumchlorürlösung gelingen, doch haben mir in meiner Praxis als Gerichtschemiker durchgeführte Untersuchungen wie auch neuere mit reinem Kohlenoxyd unternommene Experimente gezeigt, dass Palladiumchlorürlösung das Kohlenoxyd durchaus nicht so schnell zu absorbieren bezgl. mit ihm in chemische Reaktion zu treten vermag, wie dieses in den Lehrbüchern behauptet wird. Zu einem ähnlichen Resultate kamen auch schon Potain und Drouin[1]). Man kann daher auch bei Destillationsversuchen von Lösungen des Chloralhydrats in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten und Leiten des Gasgemisches durch in 2 Peligotröhren verteilte Palladiumchlorürlösung beständig noch unabsorbiertes Kohlenoxyd beim Austritt des Gases aus der letzten Peligotröhre beobachten. Der Versuch, ein neues Absorptionsmittel für Kohlenoxyd zu ermitteln schlug fehl. Unter Anwendung einiger Modifikationen in der jeweiligen Zusammensetzung der Lösungen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an über die Schnelligkeit der gegenseitigen Einwirkung bezgl. über die Absorption von Kohlenoxyd und

1. alkalische Kupfersalzlösung: a) ammoniakalische Kupferchlorürlösung[2]), b) Fehling'sche Lösung,

2. Palladiumchlorür in wässeriger und in wässerig-alkoholischer Lösung in verschiedener Konzentration,

3. alkalische Permanganatlösung,

4. wässerige Hämoglobinlösung für sich und unter Zusatz von Alkalihydroxyd,

5. wässerige Lösung von frischem Blut.

---

[1]) Compt. rend. **126**, pag. 938—940.

[2]) Hergestellt durch Auflösen von 25 g Ammoniumchlorid in 750 ccm Wasser, Zufügen von 200 g Kupferchlorür und Vermischen von je 3 Volumen dieser Mischung mit 1 Volumen Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,905 kurz vor dem Gebrauche.

Es wurde ein aus der Wirkung von Schwefelsäure auf Oxalsäure hergestelltes Kohlenoxydgas benutzt, das zunächst von Kohlensäure und Sauerstoff in bekannter Weise vollständig befreit und dann in gleichmässiger Zusammensetzung im Orsat'schen Apparat der Einwirkung der Lösungen ausgesetzt wurde. Der Apparat nach Orsat erschien mir durch die Gleichheit der Füllgefässe und die annähernd gleichen Verteilungsflächen der die Absorption bewirkenden Flüssigkeit zu vergleichenden Versuchen am geeignetesten. Die vorzügliche Absorptionsfähigkeit des Kohlenoxyds durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung ist bekannt. Die Absorptionsfähigkeit der Palladiumchlorürlösung im Vergleiche mit ihr gegenübergestellt, ergiebt sich aus meinen Versuchen, bei denen die Gasschicht je 8 bis 9 mal in gleichen Zeiträumen der Einwirkung der Lösung ausgesetzt wurde, im Verhältnisse 1 : 10. Am geeignetesten erscheint mir eine Palladiumchlorürlösung in der Verdünnung von zirka 0,15%. Gegenwart von Alkohol übt einen die Absorption begünstigenden Einfluss nicht aus. Alkalische Permanganatlösungen und solche von Kupfersalzen (Fehling'sche Lösung) absorbieren unter den durch den Apparat gegebenen Bedingungen fast garnicht; wässerige Hämoglobinlösungen und solche von frischem Blut absorbieren nur äusserst langsam.

Die Absorptionsfähigkeit der letzteren stand bei meinen Versuchen gegenüber derjenigen der Palladiumchlorürlösungen im Verhältnisse 1 : 20.

Hämoglobin- und Blutlösungen erscheinen hier aber auch nur kaum geeignet. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass diese Lösungen aus der Luft begierig Sauerstoff aufzunehmen vermögen, wobei die Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff eine so lockere ist, dass schon beim Durchleiten von indifferenten Gasen eine Zerlegung stattfindet. Eine Kontrolle auf gasvolumetrischem Wege unter Anwendung eines zweiten Absorptionsmittels für Kohlenoxyd wäre also nicht zu umgehen. Dabei ist aber auch die in der analytischen Litteratur so wenig berücksichtigte weitere Thatsache zu beachten, dass die Kohlenoxyd-Hämoglobinlösung beim Erhitzen — behufs quantitativer Entfernung des Kohlenoxyds — ein Koagulum absondert, dass neben Eiweiss auch Kohlenoxyd-Hämochromogen enthält[1]), welches sich nur ganz allmählich in Kohlenoxyd und Hämatin spaltet. Es würde also nur lange Zeit dauernde Destillation unter Anwendung grosser Mengen Luft die gesamte Kohlenoxydmenge entfernen können. Damit aber ist die Unbrauchbarkeit im vorliegenden Destillationsverfahren von selbst gegeben.

---

[1]) Hoppe-Seyler, Handbuch der physiol. und patholog.-chem. Analyse, pag. 279.

Die Wirkung der alkalischen Permanganatlösung wie die von Kupfersalzlösungen (Fehling'sche Lösung) beruht wohl fast nur auf chemischen Reaktionen, die in der Wärme sich vollziehen und die in der Reduktion der Reagentien durch das Kohlenoxyd ihre Erklärung finden werden.

Es hat sich also nach meinen bisherigen Versuchen ergeben, dass ammoniakalische Kupferchlorürlösung die einzige Lösung ist, welche die Absorption des Kohlenoxyds mit Sicherheit quantitativ bewirkt. Der Anwendung stehen hier nur deshalb Schwierigkeiten entgegen, weil die quantitative Bestimmung des von ihr absorbierten Kohlenoxyds nicht durch chemische Umsetzungen bewirkt werden kann. Zunächst dachte ich dabei an die Verwendung von Palladiumchlorür in der Weise, dass die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zu ammoniakalischer Palladiumchlorürlösung gesetzt und das ausgeschiedene Palladium quantitativ ermittelt werde. Die Anregung zu einer ähnlichen Methode hat für qualitative Zwecke bereits R. Kobert gegeben[1]), der in Anbetracht der Thatsache, dass die Empfindlichkeit der Palladiumchlorürlösung für kleine Mengen Kohlenoxyd nicht sehr gross sei, das Kohlenoxyd zunächst durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbieren lässt und dann diese Lösung direkt in verdünnte Palladiumchlorürlösung giesst. Die Gegenwart von Kohlenoxyd giebt sich durch Abscheidung von schwarzem Palladium zu erkennen. Der Vorschlag ist für die Ermittelung kleiner Mengen Kohlenoxyd vorzüglich geeignet; bei quantitativen Versuchen ist zu berücksichtigen, dass Ammoniak in Palladiumchlorürlösungen die Abscheidung eines braunen, bald fleischrot werdenden Niederschlags bewirkt, der sich in einem grossen Ueberschusse von Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löst[2]). Wendet man nun von Anfang an eine Palladiumchlorürlösung an, die soviel Ammoniak enthält, dass die zunächst abgeschiedene Verbindung in der Flüssigkeit wieder gelöst wird, so bewirkt Kohlenoxyd nicht mehr mit derselben Empfindlichkeit die Reaktion wie ohne den Ammoniakzusatz. Auch Erhitzen der Mischung der Flüssigkeiten im Druckfläschchen führt zu keinem günstigeren Resultate, wobei ausserdem zu berücksichtigen ist, dass — wie der Versuch zeigt — alsdann auch die Abscheidung einer geringen Menge Niederschlages schon durch Einwirkung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf das Palladiumchlorür stattfindet. Fehling'sche Lösung lässt sich dabei auch nicht anwenden, indem in der ammoniakalischen Lösung Umsetzungen zwischen Kupferchlorür und Alkalihydroxyd der Fehling'schen Lösung erfolgen.

---

1) Lehrbuch der Intoxikationen, pag. 534.

2) Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, III. Bd., pag. 877.

Verschiedenartige Versuche mit Palladiumchlorür führten mich nun auch zur Anwendung stark erwärmter Lösungen und eine solche muss ich, entgegengesetzt der Palladiumchlorürlösung derselben Verdünnung, aber von gewöhnlicher Temperatur, als ein äusserst empfindliches Reagens für Kohlenoxyd bezeichnen. Es lässt sich dieses an allen Stärken der wässerigen Palladiumchlorürlösungen beobachten, wobei die Empfindlichkeit für Kohlenoxyd im umgekehrten Verhältnisse zur Konzentration der Palladiumchlorürlösung steht. Zu Vergleichen verteilt man gleiche Quantitäten Palladiumchlorürlösung in zwei Reagenszylinder, erhitze den Inhalt des einen Glases bis fast zum Sieden, leite alsdann in jede der beiden Flüssigkeiten eine geringe, aber gleiche Quantität Kohlenoxyd und beobachte den Erfolg. Während die kalte Palladiumchlorürlösung kaum eine Reaktion zeigen wird, lässt die erwärmte Lösung bei Eintritt einer jeden Blase des Gases Palladium sichtbar abscheiden. Umgekehrt die Palladiumchlorürlösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlenoxyd behandelt worden ist, durch Erhitzen zur quantitativen Abscheidung der gleichen Menge Palladium führen zu wollen, geht natürlich nicht, da bei dieser Lösung Kohlenoxyd zweifellos bereits entwichen ist bezgl. während des Anwärmens noch entweicht und der Effekt der Reaktion bei der vorher erwärmten Palladiumchlorürlösung in der Wirkung des Kohlenoxyds auf Palladiumchlorür unter Oxydation zu Kohlensäure und Abscheidung von metallischem Palladium zu suchen ist. Es wird hier die Hydrolyse des Palladiumchlorürs eine Rolle spielen, unter deren Einfluss die Reduktion zu Palladiummetall möglich ist.

Um nun das in der Palladiumchlorürlösung durch Kohlenoxyd abgeschiedene Palladium quantitativ zu ermitteln, schreiben die Lehrbücher die Auflösung des Palladium in Königswasser, Verdünnung mit Wasser und Fällung mit Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt vor. Ich kann der Anwendung dieser Methode nicht das Wort reden, da

1. Der Versuch zeigt, dass auch bei der grossen Verdünnung der Lösung des Palladiums in Königswasser dennoch eine Reaktion zwischen dem Königswasser und dem Jodkalium unter Freiwerden von Jod nicht zu vermeiden ist und

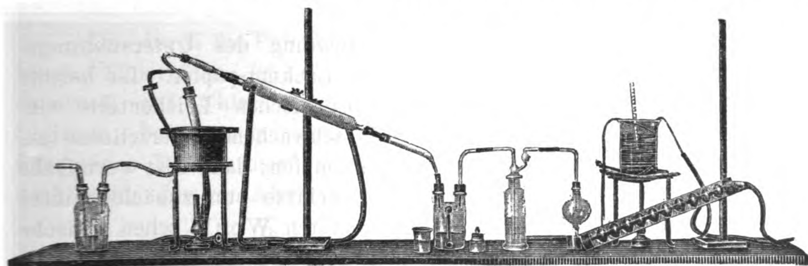
2. Der Endpunkt der Titration nicht sicher zu erkennen ist — man soll zeitweise eine filtrierte Probe der Lösung mit neuen Mengen der Titerflüssigkeit prüfen —, indem ein Ueberschuss von Jodkalium auf das zuerst gebildete Palladiumjodür lösend wirkt.

Beide Uebelstände führen, namentlich wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Palladium handelt, Fehler herbei. Es lässt sich diese Methode aber leicht umgehen, indem man das Palladium

als solches wägt. Dazu sammle man dasselbe im Allihn'schen Rohr über einem Asbestpfropfen, wasche mit Wasser, Alkohol und Aether aus, erhitze nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome kurze Zeit, lasse alsdann im Luftstrom erkalten[1]) und wäge. Haftet das Palladium an der Glaswandung fest an, so löse man dasselbe in Säure unter Zusatz von etwas Permanganat[2]) und reduziere nach der Verdünnung mit Wasser mittelst Ameisensäure.

IV.

Sind somit die Kautelen für die exakte Bestimmung des bei der Destillation von Chloralhydrat oder Chloroform enthaltenden alkalisch reagierenden Untersuchungsflüssigkeiten auftretenden Kohlenoxyds gegeben, so erübrigt nunmehr noch diese Frage durch die Zusammenstellung eines praktischen Apparates zu ergänzen, wobei die Art des Untersuchungsmaterials, vornehmlich auch der Einfluss der während der Operation auftretenden flüchtigen Zersetzungsprodukte des organischen Materials — von Leichenteilen herrührend — Berücksichtigung finden müssen. Ich habe mich mit Vorteil eines Apparates bedient, den ich an der Hand untenstehender Figur beschreiben will.



Der in dem Wasserbade befindliche Kolben dient zur Aufnahme des auf Chloralhydrat bezgl. Chloroform zu untersuchenden, mit Wasser zur Breiform gebrachten Materials und ist einerseits mit einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche (Woulf'sche Flasche) verbunden, welche die Zuführung von Luft (von Kohlensäure befreit) ermöglicht, und steht andererseits mit dem Kühler in Verbindung. Beim Erhitzen destilliert Chloroform und fliesst in die mit dem Kühler in Verbindung

---

1) Man darf nicht etwa im Wasserstoffstrome erkalten lassen, da das Palladium in diesem Falle etwas absorbierten Wasserstoff zurück zu halten pflegt (Fresenius, Anleitung zur chem. quant. Analyse, I. Bd., pag. 348).

2) Auf diese Weise kann man die Behandlung mit Königswasser — von den Lehrbüchern vorgeschrieben — mit bestem Erfolge umgehen.

stehende Woulf'sche Flasche. Dieselbe ist mit Steigerohr und Hahn versehen, um bei Destillationen grosser Mengen Flüssigkeit oder bei Anwendung gespannter Wasserdämpfe die Flüssigkeit nach Belieben abnehmen zu können. Dabei kann das spezifisch schwere Chloroform bereits an dieser Stelle zeitweise entnommen und einem Wägegläschen zugeführt werden um so direkt zur quantitativen Ermittelung mittelst der Wage zu dienen[1]). Die Gase passieren nun eine Waschflasche, die zur Hälfte mit mässig konzentrierter Salzsäure (rauchende Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) oder verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile konzentrierte Säure und Wasser) gefüllt ist. Daselbst müssen Ammoniak und andere flüchtige basische Stoffe, welche bei der Destillation aus dem Untersuchungsmaterial etwa resultieren, absorbiert werden. Hierauf tritt das Gas in die mit Palladiumchlorürlösung gefüllte Kugelröhre. Dieselbe ist im Sinne der bekannten und in den Laboratorien vielfach bewährten Lunge'schen 10-Kugelröhre konstruiert, von mir jedoch mit einem Glasmantel, der Zu- und Abfluss von heissem Wasser gestattet, umgeben. Das heisse Wasser kann dem Apparat auf jede beliebige Weise zugeführt werden. Die Abbildung zeigt die Verbindung mit der Wasserleitung unter Einschaltung eines mehrfach gewundenen Bleirohrs an, das in beständig erhitztem Wasser liegt[2]).

Die Operation beginnt mit der Prüfung des Untersuchungsmaterials auf Reaktionsfähigkeit gegenüber Lackmuspapier. Ist bereits alkalisches Stadium der Gärung der organischen Leichenteile eingetreten, so setze man zunächst Säure in schwachem Ueberschusse zu, um stark alkalisch wirkende Stoffe abzustumpfen; dann erst vermische man mit reichlich Magnesiumoxyd. Man erhitze nun zunächst unter Abschluss von der Verbindung mit der ersten Woulf'schen Flasche bis fast alles Chloroform übergetreten zu sein scheint, alsdann beginne man unter Oeffnung des Quetschhahns an der Verbindung mit der Woulf'schen Flasche mit dem Durchleiten der Luft, sich dabei eines Aspirators oder der Luftpumpe bedienend. Man kann natürlich auch mit gespannten Wasserdämpfen arbeiten.

---

[1]) Es können sich in der Woulf'schen Flasche natürlich auch andere flüchtige Stoffe abscheiden — z. B. auch flüchtige Giftstoffe, wie Anilin, Koniin, Nikotin, — von denen das Chloroform durch Ausschütteln zu trennen ist.

[2]) Sehr praktisch ist es dabei, das Bleirohr in das bei der Destillation benutzte und beständig erhitzte Wasserbad zu legen, in welchem sich der Destillationskolben mit Inhalt befindet; auch kann die Verbindung mit der Wasserleitung bequem im Anschlusse an den Abfluss des Wassers im Kühler erfolgen.

Die in der Kugelröhre befindliche Palladiumchlorürlösung muss von Beginn der Operation an erwärmt sein; sorgt man dafür, dass dieselbe durch erneute Umspülung mit heissem Wasser stets stark erwärmt bleibt, so zeigt die Prüfung mit Palladiumchlorürpapier am Ausflusse der Röhre die Abwesenheit von Kohlenoxyd an. In Fällen, in denen es sich um grosse Mengen Kohlenoxyd handelt, wird die in der Kugelröhre vorhandene Palladiumchlorürmenge nicht genügen, wenn man eine Lösung in reinem Wasser anwendet. Man benutze alsdann eine Lösung gleicher Gewichtsteile Palladiumchlorür und Kaliumchlorid in Wasser, wobei infolge der Bildung einer Doppelverbindung eine leichtere Löslichkeit des Palladiumchlorürs eingetreten ist. Dazu will ich aber bemerken, dass Versuche eine geringe Abnahme der Empfindlichkeit des Palladiumchlorürs gegenüber Kohlenoxyd durch den Kaliumchloridgehalt zeigen; indessen lehrt der Versuch aber auch andererseits, dass die Empfindlichkeit immer noch gross genug ist, um das Palladiumchlorür auch in dieser Form für den vorliegenden Zweck geeignet zu bezeichnen.

Es entsprechen 100 Pd = 26,42 Kohlenoxyd
= 156,02 Chloralhydrat
= 112,60 Chloroform.

Die durch die Palladiummenge ermittelte Quantität Chloralhydrat bezgl. Chloroform ist der durch die Destillation erhaltenen und eventuell auf Chloralhydrat berechneten Menge Chloroform zuzuaddieren; bei ganz genauem Arbeiten ist dann auch noch die in der wässerigen Destillationsflüssigkeit gelöst enthaltene Menge Chloroform nach einer der im Abschnitt I beschriebenen Methoden zu ermitteln.

Die einzelnen Phasen dieser Methode stützen sich auf bekannte Thatsachen, sodass sich die Exaktheit des Verfahrens von selbst ergiebt. Dennoch mögen folgende Versuche mitgeteilt werden:

Versuch 1.

300 g fein zerhacktes Fleisch wurde mit Wasser in Breiform gebracht und in der Sommerwärme zwei Monate lang der Fäulnis überlassen. Die alsdann einen penetranten Geruch ausstossende Masse wurde mit Magnesiumoxydpulver und Wasser vermischt und im Destillationsapparate genau so behandelt, wie es oben zum Nachweise des Chloralhydrats vorgeschrieben ist. Während einer dreistündigen Destillation zeigte die Palladiumchlorürlösung keinerlei Veränderung; andererseits waren die am Ende der Kugelröhre (Palladiumchlorürlösung enthaltend) entweichenden und in das Laboratorium geleiteten Gase völlig geruchlos.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die in der Waschflasche befindliche Salzsäure im stande war, die während der Destillation flüchtigen Zersetzungsprodukte des Untersuchungsmaterials völlig zurückzuhalten[1]).

Es folgen nun Versuche, bei denen Chloralhydrat in wässeriger Lösung angewandt wurde und während der analytischen Einzelarbeit Lösungen folgender Konzentration in Benutzung traten:

1. Wässerige Thiosulfatlösung 19,8 ccm = 20 ccm $^1/_{10}$-N.; mit Kaliumbichromatlösung, Jodkalium und Schwefelsäure in bekannter Weise eingestellt.

2. Wässerige Kaliumpermanganatlösung[2]), unter Anwendung von Jodkalium und Salzsäure (s. oben), 10 ccm = 30,2 ccm Thiosulfatlösung entsprechend.

Versuch 2.

5,0 $CCl_3CH(OH)_2$, 300 ccm H_2O mit 10,0 MgO gemischt, wurden im Destillationsapparat nach obigem Verfahren behandelt und dabei folgende analytische Zahlen erhalten:

a) Als Chloroform gewogen[3]): 2,7430 = 3,8006 $CCl_3CH(OH)_2$.

b) Das wässerige Destillat mit 40 ccm $KMnO_4$-Lösung in der Druckflasche nach Vortmann's Methode behandelt (s. oben), verbrauchten zum Zurücktitrieren 59,0 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 62,9 ccm $^1/_{10}$-N.-Verlust = 0,2601 $CCl_3CH(OH)_2$.

c) Die Palladiumchlorürlösung hatte abgeschieden: 0,0074 Palladium (als solches gewogen; Methode s. oben) = 0,0115 $CCl_3CH(OH)_2$.

d) Der Destillationsrückstand, mit 100 ccm $KMnO_4$-Lösung nach Vortmann's Methode behandelt, erforderte zum Zurücktitrieren 171,5 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 131,8 $^1/_{10}$-N.-Verbrauch = 0,5449 $CCl_3CH(OH)_2$.

Die Differenz von der in Arbeit genommenen Choralhydratmenge ergiebt sich also : 0,3829.

Versuch 3.

10,0 $CCl_3CH(OH)_2$, 200 ccm H_2O, 10,0 MgO, wie in Versuch 2 behandelt, führte zu folgenden analytischen Ergebnissen:

a) Als Chloroform gewogen: 6,4328 = 8,9131 $CCl_3CH(OH)_2$.

b) Das wässerige Destillat mit 50 ccm $KMnO_4$-Lösung behandelt, verbrauchte zum Zurücktitrieren 90,6 ccm Thiosulfatlösung = 61,0 ccm $^1/_{10}$-N.-Verlust, entsprechend 0,2522 $CCl_3CH(OH)_2$.

---

[1]) Die Menge — auch Stärke — der Salzsäure richtet sich natürlich nach der Menge des Untersuchungsmaterials; bei sehr viel Material müssen eventuell zwei mit Salzsäure gefüllte Waschflaschen in Benutzung treten.

[2]) Zirka 1 : 10.

[3]) Man kann das Chloroform von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter bequem trennen, wenn man das Abflussrohr kurz unterhalb des Verschlusshahns abgeschnitten hat. Die der Wandung anhaftende Spur Chloroform wird mit Wasser in den umgekehrt gehaltenen Scheidetrichter zurückgespült und mit dem in der wässerigen Flüssigkeit gelöst enthaltenden Chloroform bestimmt.

c) In der Palladiumchlorürlösung waren abgeschieden 0,0266 Pd = 0,0415 $CCl_3CH(OH)_2$.

d) Der Destillationsrückstand, mit 100 ccm $KMnO_4$-Lösung behandelt, erforderte 195,2 ccm Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren, entsprechend 107,9 ccm $^1/_{10}$-N.-Verlust = 0,4461 $CCl_3CH(OH)_2$.

Die Differenz von der in Arbeit genommenen Chloralhydratmenge beträgt 0,3471.

Versuch 4.

10,0 $CCl_3CH(OH)_2$, 5,0 MgO, 120 ccm H_2O, wie in Versuch 2 behandelt, ergab folgendes analytisches Resultat:

a) Es wurde als Chloroform gewogen: 6,5322 = 9,0507 $CCl_3CH(OH)_2$.

b) Das wässerige Destillat mit 100 ccm $KMnO_4$-Lösung behandelt, verlangte zum Zurücktitrieren 198,7 ccm Thiosulfatlösung = 104,3 ccm $^1/_{10}$-N.-Verbrauch, entsprechend 0,4312 $CCl_3CH(OH)_2$.

c) Als Pd gewogen 0,0210 entsprechend 0,0328 $CCl_3CH(OH)_2$.

d) Der Rückstand mit 50 ccm $KMnO_4$-Lösung behandelt, liess zum Zurücktitrieren 100,2 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen, entsprechend 51,3 $^1/_{10}$-N.-Verlust = 0,2121 $CCl_3CH(OH)_2$.

Die Differenz beträgt hier 0,2732.

Das Resultat dieser Versuche dürfte als ein durchaus zufriedenstellendes betrachtet werden können. Die Differenz entspricht in dem ungünstigsten Falle (Versuch 2) : 0,21 Chloroform. Ein Verlust an Chloroform wird aber nie zu vermeiden sein, es sei denn, dass man jede Gummiverbindung des Apparates durch eingeschliffene Glasschlüsse ersetze. Auch darauf möchte ich aufmerksam machen, dass bei der Chloralhydrat- wie bei der Chloroformbestimmung in Fällen der Praxis ein geringer Verlust deshalb nie zu vermeiden sein wird, weil es kaum gelingt, sämtliches Chloroform aus dem mit Wasser vermengten, im Destillationskolben befindlichen Untersuchungsmaterial herauszubekommen, auch dann nicht, wenn man stundenlang einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet. Die in obigen Versuchen nach dieser Richtung erhaltenen Zahlen (jeweilig unter d angegeben) illustrieren diese Angabe. Kommt ein so geringer Verlust in praktischen Fällen in Betracht, so muss die Bestimmung des restierenden Chloroforms in dieser wässerigen Flüssigkeit selbst geschehen (wie oben), oder man schüttelt die zu isolierende Substanz auf die eine oder die andere Weise aus der wässerigen Flüssigkeit aus, wobei Sättigung der wässerigen Flüssigkeit mit Kochsalz in den meisten Fällen gute Dienste leistet. —

Die Analogie bei Bromoform bei der Bestimmung desselben in gerichtlich-chemischen Fällen ergiebt sich von selbst, während Jodoform durch seine Unlöslichkeit in Wasser, auch alkalihydroxydhaltigem Wasser, nach dieser Richtung mit Bezug auf die frühere Litteratur keine Einschränkung bedarf.

Ferner gestattet Verfahren und Apparat die Anwendung desselben auch bei der Bestimmung von Kohlenoxyd im Blute der mit diesem Gase vergifteten Individuen und wird in Bezug auf Genauigkeit gegenüber dem bekannten alten Verfahren einen wesentlichen Vorzug verdienen.

Berlin, Oktober 1899.

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Santonins.

Von Julius Katz.

(Eingegangen den 16. I. 1900.)

In Heft 8 des Jahrganges 1899 des Archivs der Pharmazie versucht Herr Thäter seine von mir als unbrauchbar bezeichnete Methode zur quantitativen Bestimmung des Santonins zu rehabilitieren und giebt bei dieser Gelegenheit eine nicht unwesentliche Modifikation seiner Methode an.

Da mir nun von vornherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erschien, dass meine Misserfolge mit dieser Methode zum Teil durch die Unkenntnis dieser von Herrn Thäter früher der Oeffentlichkeit vorenthaltenen Vorsichtsmafsregeln, resp. durch die Ungenauigkeit seiner ersten Veröffentlichung mit bedingt sein könnte, so habe ich mich der Mühe einer nochmaligen Nachprüfung des Thäter'schen Verfahrens unterzogen, leider mit fast demselben negativen Resultat wie das erste Mal.

Allerdings ist es mir jetzt bei Innehaltung aller (auch der neuen) von Herrn Thäter angegebenen Kautelen, zu denen ich überdies noch bei der Extraktion mit absolutem Aether den Verschluss des Apparates mit Chlorcalciumrohr hinzugefügt habe, gelungen, auf diesem Wege ein ziemlich reines Santonin zu erhalten, aber von einer quantitativen Bestimmung kann bei Anwendung der Thäter'schen Methode nicht die Rede sein.

Ich führe für diese Behauptung folgende Belege an:

1. Ich selbst bestimmte in einer Probe *Flores Cinae*, welche zweimal nach meiner Methode untersucht 2,17% und 2,14%, also im Mittel 2,15%, Satonin ergeben hatte, nach Thäter's Methode das Santonin und fand hierbei nach achtstündigem Extrahieren mit absolutem Aether 1,442% Santonin. Hierauf pulverte ich die Masse in der Soxhletpatrone nochmals fein und extrahierte weitere sechs

Stunden lang mit absolutem Aether, wodurch ich noch 0,206 % einer harzartigen, vollkommen amorphen Masse erhielt.

Rechnet man nun diesen letzten Firnis auch noch als Santonin, so wurden also im ganzen 1,648 % Santonin in den *Flores Cinae* gefunden gegen 2,15 % thatsächlich vorhandenen, was mithin einen Verlust von 23,3 % ausmacht.

2. Mein Mitarbeiter, Herr Apoth. H. Wagner fand in einer Probe *Flores Cinae*, welche 1,21 % Santonin enthielt, nach Thäter's Methode nur 0,3 % Santonin, also nur 25 % des vorhandenen.

3. Endlich hatte Herr Geheimrat Prof. Dr. Böhm die Liebenswürdigkeit, von seinem Assistenten, Herrn Apoth. O. Simon in einer Probe *Flores Cinae* mit 2,16 % Santonin nach Thäter's Methode den Gehalt bestimmen zu lassen, wobei 0,953 % Santonin also nur 44,2 % des vorhandenen gefunden wurden.

Es bleibt mir nun nur noch übrig, einige thatsächliche Unrichtigkeiten in der letzten Veröffentlichung des Herrn Thäter richtig zu stellen.

1. Zum Extrahieren des Santonins aus den *Flores Cinae* genügt ein zweistündiges Ausziehen im Soxhlet mit Aether vollkommen. Zum Beweise dieses extrahierte ich 10 g *Flores Cinae* pulv. im Soxhlet zwei Stunden lang mit Aether, wechselte darauf das Siedekölbchen und extrahierte weitere zehn Stunden lang mit Aether. Bei diesem zweitmaligem Extrahieren erhielt ich 0,0880 g Extrakt, das ich in 2 ccm Alkohol löste und mit der sehr hübschen und brauchbaren Furfurolprobe nach Thäter auf Santonin prüfte. Resultat — negativ!

Da ich nun bei einer quantitativen Santoninbestimmung es nicht für meine Aufgabe halte, ausser dem Santonin auch noch alle dasselbe begleitenden Verunreinigungen möglichst quantitativ aus den *Flores Cinae* mit auszuziehen, so begnüge ich mich mit einer zweistündigen Extraktion.

2. Herr Thäter vermutet, dass durch einviertelstündiges Kochen des Aetherextraktes mit Barytwasser mehr Harze gelöst werden, als durch einstündiges Kochen mit Kalkmilch, vergisst hierbei jedoch, dass die Barytsalze in der Regel schwerer löslich sind als die Kalksalze. Um dies klar zu stellen, behandelte ich zwei genau gleiche Mengen desselben ätherischen Extraktes aus 25 g Zittwersamen nach Thäter mit Kalkmilch und nach meiner Methode mit Barytwasser. Die so erhaltenen Lösungen der Kalk- resp. Barytsalze wurden abgedampft, getrocknet und gewogen und in ihnen der Kalk- resp. Barytgehalt bestimmt. Hierbei zeigte sich nun, dass von der Kalkmilch 1,647 g, vom Barytwasser aber nur 1,617 g Harzsäuren etc. gelöst waren.

Es ist also auch die diesbezügliche Vermutung des Herrn Thäter dahin zu berichtigen, dass das gerade Gegenteil der Fall ist.

Für mich ist hiermit die Angelegenheit erledigt, und ich überlasse es Herrn Thäter selbst, zu erforschen, worauf die Unbrauchbarkeit seiner Methode beruht.

Leipzig-Reudnitz, im Januar 1900.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Die massanalytische Bestimmung der Alkaloide.

Von O. Linde.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen den 15. XI. 1899.)

B. Alkalimetrisches Verfahren.

Als Grundlage für die alkalimetrische Bestimmung der Alkaloide dient die Eigenschaft derselben, mehr oder weniger alkalisch zu reagieren und mit Säuren wohlcharakterisierte Salze von neutraler Reaktion zu bilden. Aus der Menge titrierter Säure, welche nötig ist, um die Lösung eines bestimmten Alkaloids zu neutralisieren, kann man die Menge des letzteren berechnen.

Von allen Methoden der volumetrischen Alkaloidbestimmung ist die alkalimetrische die älteste und am meisten angewandte. Dass Th. Schlösing 1847 das aus dem Tabak isolierte Nikotin durch Titrieren mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt bestimmte, ist schon Bd. 237, S. 173 bemerkt; ebenso ist bereits dort S. 174 das Verfahren von A. Glénard und A. Guilliermond (1860) erwähnt. G. Fleury[1]) löste aus Opium abgeschiedenes Morphin in 10 oder 15 ccm titrierter Oxalsäurelösung und neutralisierte die überschüssige Säure mit Natronlauge; als Indikator verwendete er Tinktur aus St. Marthaholz[2])

In neuerer Zeit hat man verschiedene Modifikationen der alkalimetrischen Alkaloidbestimmung vorgeschlagen, welche sich bequem in Gruppen unterbringen lassen.

Die auf irgend eine Weise isolierten Alkaloide lösen in Alkohol auf und titrieren, zuweilen nach vorherigem Zusatz von Wasser, mit $^1/_{10}$- bis $^1/_{100}$-Normalsäure: Eugen Dieterich[3]) (0,5 ccm Spir. dilut., 10 ccm dest.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chimie, 4 Ser. tome 6 S. 99—102, durch Arch. d. Pharm. 1869, Bd. 190, S. 136.

[2]) Das Rotholz von St. Martha ist dem Fernambukholz ähnlich.

[3]) Helfenberger Annalen 1888, S. 14.

Wasser), R. Kordes[1]) (wie Dieterich), van Itallie[2]) (5 ccm Spir. dilut.), Schweissinger und Sarnow[3]) (einige Tropfen Alkohol und so viel Wasser, dass das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit nicht mehr als 2—3 ccm beträgt), G. Liljenström[4]), F. Ranwez[5]) (einige ccm Alkohol), C. C. Keller[6]) (5—10 ccm Alcohol absol., Wasser bis zur Trübung) und W. Lenz[7]) (10 ccm Alcohol absol. und Wasser wie Keller).

Andere ziehen vor, die alkoholische Alkaloidlösung zunächst mit überschüssiger Säure zu versetzen und dann mit Alkalilösung zurückzutitrieren; so z. B. A. Kremel[8]), G. Seeliger[9]) (10 ccm Weingeist und $^{1}/_{10}$-N.-Salzsäure), Kebler, Dohme und Caspari[10]) (15 ccm Alkohol, Wasser bis zur Trübung, Säure in geringem Ueberschuss), N. Rusting[11]) (15 Tropfen 90%igen Alkohol, $^{1}/_{100}$-N.-Säure im Ueberschuss).

Anstatt die isolierten Alkaloide erst in Alkohol zu lösen und dann überschüssige Säure hinzuzufügen, ist auch vorgeschlagen worden, erstere direkt mit Hilfe einer mehr als hinreichenden Menge titrierter Säure in Lösung zu bringen und den Ueberschuss derselben zurückzumessen. Dieses Verfahren haben angewendet: G. Fleury[12]), H. Beckurts[13]), W. Schütte[14]), Hilger[15]), K. Schwickerath[16]), R. A. Cripps[17]), G. Schacherl[18]). — A. E. Merck[19]) löst durch Chlorophyll verunreinigtes Alkaloid in einem geringen Ueberschuss $^{1}/_{100}$-N.-Schwefelsäure, überschichtet mit Aether, in welchen das Chlorophyll beim Schütteln übergeht, und titriert dann mit $^{1}/_{100}$ Alkali. — Puckner[20]) nimmt aus Extr. Belladonnae gewonnenes Alkaloid in 5 ccm Aether auf, fügt dann $^{1}/_{20}$-N.-Säure im Ueberschuss hinzu und misst nach dem Verdunsten des Aethers mit $^{1}/_{20}$-N.-Alkali zurück.

---

1) Pharm. Ztschr. f. Russland 1888, S. 293.
2) Apoth.-Ztg. 1889, S. 124.
3) Pharm. Zentralh. 1890, S. 774.
4) Pharm. Ztg. 1893, S. 777.
5) Apoth.-Ztg., Repert. 1893, S. 70.
6) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm., d. Pharm. Ztg. 1894, S. 344.
7) Ztschr. f. analyt. Chemie 1899, S. 149.
8) Pharm. Post 1887, S. 254.
9) Pharm. Zentralh. 1894, S. 42.
10) Apoth.-Ztg. 1896, S. 323.
11) Pharm. Zentralh. 1898, S. 605.
12) Journ. de Pharm. et de Chimie, 4 Ser. tome 6 S. 99—102, durch Arch. d. Pharm. 1869, Bd. 190, S. 136.
13) Pharm. Zentralh. 1887, S. 508.
14) Arch. d. Pharm. 1891, Bd. 229, S. 508.
15) Apoth.-Ztg. 1893, S. 464.
16) Pharm. Rundschau, New-York 1894, S. 58.
17) Apoth.-Ztg. 1895, S. 332.
18) Apoth.-Ztg. 1894, S. 761.
19) Pharm. Zentralh. 1898, S. 127.
20) Pharm. Review 1898, durch Pharm. Ztg. 1898, S. 643.

Während die bisher genannten Forscher die Alkaloide erst isolierten und vielfach zunächst trockneten und wogen, verwenden einzelne die mehr oder weniger mit anderen Pflanzenstoffen verunreinigte Lösung derselben in Aether, Petroläther, Chloroformäther oder Benzol, wie sie solche durch Behandeln alkalisch gemachter Pflanzenauszüge oder dergl. erhielten, direkt zur alkalimetrischen Alkaloidbestimmung. J. Katz[1]) titriert eine solche, durch Schütteln mit Gips entwässerte Lösung nach Zusatz von Wasser und Jodeosinlösung mit $^{1}/_{100}$-N.-Säure. A. Glénard und A. Guilliermond[2]), Kosutany[3]), de Vrij[4]), A. Kremel[5]), Lignon[6]) und H. Ekroos[7]) schütteln die betr. Lösung der Alkaloide in Aether oder dergl. mit einer bestimmten Menge titrierter Säure aus und messen den Ueberschuss der letzteren zurück, teils, ohne den Aether etc. erst zu entfernen, wie z. B. Glénard und Guilliermond, Lignon, Kremel (dieser mischt die ätherische Alkaloidlösung sogar noch mit der gleichen Menge säurefreien Alkohols), teils, nachdem sie die saure Flüssigkeit davon getrennt haben, wie de Vrij und Ekroos.

Unentbehrlich sind bei allen alkalimetrischen Bestimmungen die Indikatoren. Fast alle Indikatoren, welche sonst für derartige Titrationen in Vorschlag gebracht sind, hat man auch zur Bestimmung der Alkaloide angewendet. Es sind deren eine ganze Anzahl bekannt, von denen die wichtigsten weiter unten ausführlicher besprochen werden sollen. Teils sind es aus Pflanzen und Tieren gewonnene Stoffe (Lackmus-, Campecheholz-, Fernambukholz-, Cochenilletinktur), teils synthetisch dargestellte Körper (Azofarbstoffe, Lackmoid, Luteol, Phenacetolin, Phenolphtaleïn, Jodeosin etc.).

Was die Titerflüssigkeiten anbelangt, so sind solche von ganz verschiedener Stärke empfohlen worden. Th. Schlösing[8]) gebrauchte eine verdünnte Schwefelsäure, welche $^{1}/_{100}$ SO^{3} enthielt; A. Glénard und A. Guilliermond[9]) eine solche von der Stärke, dass 10 ccm davon 0,1 g Chinin in Bisulfat überführten (3,02 $H^{2}SO^{4}$ in 1 *l*). Später gab man Normallösungen den Vorzug, und zwar wurden $^{1}/_{10}$, $^{1}/_{20}$, $^{1}/_{50}$ und $^{1}/_{100}$ normale angewandt. Von Säuren bediente man sich besonders der Oxalsäure, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, von Alkalien des Barytwassers, Ammoniaks, der Kali- und Natronlauge.

---

1) Arch. d. Pharm. 1898, S. 84.

2) Journ. de Pharm. et de Chimie 1860, tome 37 S. 5, durch Arch. d. Pharm. 1861, Bd. 156, S. 321.

3) G. Dragendorff, Chem. Wertbest. starkw. Drogen (1874), S. 55.

4) Pharm. Zentralh. 1886, S. 86.

5) Pharm. Post 1887, S. 521.

6) Journ. de Pharm. et de Chimie, d. Arch. d. Pharm. 1887, Bd. 225, S. 642.

7) Arch. d. Pharm. 1898, Bd. 236. S. 331.

8) Arch. d. Pharm. 1847, Bd. 101, S. 312.

9) l. c.

Stärkere Lösungen, als $^1/_{10}$ normale, sind für Alkaloidtitrationen nicht gut verwendbar, da meist nur geringe Mengen Alkaloid zu bestimmen sind, und die durch den Ablesungsfehler entstehende Differenz bei dem hohen Aequivalentgewicht der Alkaloide recht wesentlich sein kann. Schwächere, als $^1/_{100}$ normale, zeigen andererseits den Nachteil, dass die Flüssigkeitsmenge durch sie zu sehr vermehrt wird, was, wie wir sehen werden, auf die Genauigkeit der Titration von schädlichem Einfluss ist.

Zum grössten Teile aber hängt die Genauigkeit derartiger Bestimmungen von der Empfindlichkeit der Indikatoren ab; denn, dass es nicht gleichgiltig sein kann, ob beispielsweise unter sonst gleichen Bedingungen von $^1/_{100}$ N.-Lösung 1 Tropfen oder 1 ccm nötig ist, um einen deutlichen und genügenden Farbenumschlag hervorzurufen, leuchtet ohne weiteres ein. Die für unsere Zwecke zu verwendenden Indikatoren können gar nicht empfindlich genug sein. Aus diesem Grunde erscheint vor allem eine vergleichende Untersuchung über die Empfindlichkeit der verschiedenen Indikatoren nötig, und zwar mit ganz besonderer Berücksichtigung der bei Alkaloidtitrationen vorkommenden Umstände. Hierbei wird der Einfluss der gebräuchlichen Lösungsmittel, neben Wasser besonders des Alkohols, Aethers, Chloroforms und Petroläthers zu studieren, ferner wird zu untersuchen sein, ob und wie die Menge des Indikators und des Lösungsmittels, speziell des Wassers, auf die Genauigkeit der Titration einwirkt.

Zunächst etwas über die an das zu verwendende Wasser und die anderen Lösungsmittel zu stellenden Anforderungen, die titrierten Lösungen und die Indikatorflüssigkeiten.

Das destillierte Wasser muss möglichst rein und völlig neutral sein. Zu den folgenden Versuchen, wie zur Herstellung der titrierten Lösungen, verwendete ich ein zweimal destilliertes, welches auf folgende Weise gewonnen war: Chlorfreies, destilliertes Wasser wurde mit ein wenig Alaun und Kaliumpermanganat in geringem Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt und $^1/_4$ Stunde darin erhalten, alsdann nach dem Absetzen filtriert und aus gläserner Retorte mit Hilfe eines Liebig'schen Kühlers noch einmal destilliert. — Man prüft das destillierte Wasser auf Neutralität, indem man in einem mittelst Salzsäure gereinigten und mit destilliertem Wasser gut nachgespülten Glase 50 ccm des betr. Wassers mit ätherischer Jodeosinlösung schüttelt; wird es hierbei schwach gerötet, so muss 1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure zur Entfärbung genügen; ist es aber vorher farblos geblieben, so soll auf Zusatz von 1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Kali- oder Natronlauge deutliche Rötung erfolgen. Gewöhnliches destilliertes Wasser pflegt bei dieser Probe Rotfärbung anzunehmen, ebenso die Farbe von Cochenille- und Lackmus-

tinktur zu ändern. — Zur Aufbewahrung des Wassers verwende man eine längere Zeit im Gebrauch befindliche Flasche, da es aus einer solchen weniger leicht Alkali aufnimmt, als aus einer neuen, noch nicht gebrauchten.

Nach A. Partheil[1]) genügt für gewöhnlich ein unter Verwendung von Jodeosin in ätherischer Lösung neutralisiertes destilliertes Wasser. Um solches zu erhalten, dürfte es empfehlenswert sein, festzustellen, wieviel $^1/_{100}$ N.-Säure nötig ist, um 100 oder 200 ccm des betr. Wassers zu neutralisieren, und dann der gesamten Menge das berechnete Quantum solcher Säure zuzusetzen.

Weingeist, Aether, Chloroform und Petroläther müssen den Anforderungen des D. A.-B. III genügen und vor allen Dingen völlig neutral sein.

Bei Weingeist schreibt unser Arzneibuch vor, dass Lackmuspapier durch selbigen nicht verändert werde. Da, wie wir später sehen werden, Lackmusfarbstoff in weingeistigen Flüssigkeiten wenig empfindlich ist, so schlage ich vor, 5 ccm des Weingeistes mit 1 Tropfen violetter Lackmoidlösung zu versetzen; die Farbe darf weder in blau, noch in rot übergehen (1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Alkali oder -Säure rufen Blau- bezw. Rotfärbung hervor).

Aether wird nach dem D. A. B. III auf Neutralität geprüft, indem blaues Lackmuspapier mit dem nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm des Aethers in einer Glasschale hinterbleibenden Beschlag befeuchtet wird; es darf sich nicht röten. Diese Probe ist sehr scharf, wenn das Lackmuspapier genügend empfindlich ist.

Chloroform. Mit 2 Raumteilen Chloroform geschütteltes Wasser soll blaues Lackmuspapier nicht röten (D. A. B. III). Nach E. Schmidt[2]) färbt man das zu verwendende Wasser mit einigen Tropfen empfindlicher, violetter Lackmustinktur; es darf dann beim Schütteln mit Chloroform keine Farbenveränderung eintreten; hierbei empfiehlt es sich, die gleiche Menge des mit Lackmuslösung versetzten Wassers als Vergleichsobjekt anzuwenden. Diese letztere Methode ist vorzuziehen.

Petroläther (Benzinum Petrolei des D. A. B. III). Bei den folgenden Versuchen gelangte ein Petroläther zur Anwendung, welcher nach dem Schütteln mit Weinsäure rektifiziert war[3]), siedend zwischen 55 und 75°. Eine Neutralitätsprüfung schreibt unser Arznei-

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 792.

[2]) E. Schmidt, Pharm. Chemie, Bd. II (1890), S. 134.

[3]) Vgl. hierüber L'Orosi 1891, No. 12, S. 405, auszugsw. Apoth.-Ztg. Repert. 1892, S. 60.

buch nicht vor. Ob der Petroläther neutral ist, oder nicht, lässt sich leicht feststellen, wenn man, wie beim Chloroform angegeben, verfährt.

Die hier gebrauchten volumetrischen Lösungen waren Schwefelsäure und Kalilauge von verschiedener Stärke. Ausgegangen wurde von einer aus neutralem Wasser und chemisch reiner Schwefelsäure hergestellten Normalschwefelsäure, welche durch mehrmalige, gewichtsanalytische Bestimmung der H^2SO^4 kontrolliert wurde. Normalkalilauge fertigte ich aus frisch bereiteter, möglichst kohlensäurefreier Kalilauge an und stellte sie auf die Schwefelsäure ein, mit Jodeosin in äther. Lösung als Indikator. Aus beiden Flüssigkeiten wurden durch Verdünnen mit neutralem Wasser $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ Normallösungen bereitet und ihre Uebereinstimmung mit Hilfe von Jodeosin festgestellt.

Kommen wir jetzt zu den Indikatoren. Von solchen wurden der Vollständigkeit wegen auch einige in den Rahmen der Untersuchung gezogen, welche bisher nicht direkt für Alkaloidtitrationen empfohlen waren.

1. Azolitminlösung. Das Azolitmin ist der empfindliche, in Alkalien mit blauer Farbe lösliche Farbstoff des Lackmus. Die im folgenden verwendete Azolitminlösung wurde nach der Vorschrift von A. Hilger[1]) bereitet, nämlich durch Auflösen von 0,1 Azolitmin in 117,5 ccm destilliert. Wasser unter Zusatz von 7,5 ccm $^1/_{10}$-N.-Kalilauge. Eine solche Lösung hält sich lange Zeit unverändert.

Zur Titration von Alkaloiden ist Azolitminlösung von van Italie[2]) gebraucht worden, A. Hilger[1]) und C. Bedall[3]) gaben für diesen Zweck dem Azolitminpapier den Vorzug.

2. Brasilinlösung. Brasilin, $C^{16}H^{14}O^5$, kommt im Holze von Caesalpinia echinata Lam. und C. brasiliensis L., dem Rot-, Brasilien- oder Fernambukholze, vor; es bildet in reinem Zustande entweder durchsichtige, bernsteingelbe Krystalle, oder weisse, seidenglänzende Nadeln von süsslichem Geschmack. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich. Die wässerige Lösung des Brasilins wird bei Luftzutritt durch Alkalien schön rot.

Zur Verwendung kam eine Lösung in 90%igem Alkohol im Verhältnis von 1:100. Eine solche färbt sich im Laufe der Zeit intensiv gelbbraun, gerade wie Hämatoxylinlösung.

W. Lenz[4]) hat Brasilinlösung zur alkalimetrischen Bestimmung der Chinaalkaloide versucht.

3. Campecheholztinktur wurde aus feingeschnittenem Campecheholz nach der Angabe von Eugen Dieterich[5]) angefertigt, nämlich mit 90%igem Alkohol im Verhältnis von 1:20. Da dieser Auszug, welcher lange

[1]) Apoth.-Ztg. 1893, S. 465.
[2]) Apoth.-Ztg. 1889, S. 124.
[3]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 457.
[4]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1899, S. 149.
[5]) Helfenberger Annalen 1888, S. 15.

Zeit haltbar ist, sauer reagiert, muss er, am besten vor jedesmaligem Gebrauch, mittelst verdünnten Alkalis neutralisiert werden (Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier). — Durch Alkalien geht die gelbe Farbe der Tinktur in rot über; ähnliche Färbung, wenn auch schwächer, wird durch Zusatz konz. Säuren hervorgerufen.

Nach Eugen Dieterich[1]) soll Campecheholztinktur empfindlicher sein, als alle anderen Indikatoren. Auch Lignon[2]), E. Schmidt[3]) und W. Schütte[4]) haben diesen Indikator empfohlen. A. Partheil[5]) fand jedoch, dass die Endreaktion bei Verwendung von Campecheholztinktur unbeständig ist, was als recht lästig empfunden wird.

Im Gegensatz zu Eugen Dieterich[1]) ist R. Wildenstein[6]) der Meinung, dass nur das frische, gelbe Campecheholz zur Bereitung einer empfindlichen Tinktur brauchbar sei, und stellt einer solchen das frisch bereitete Dekokt als gleichwertig zur Seite.

4. Cochenilletinktur. Zur Anwendung kam eine nach Vorschrift der Ph. Germ. II. durch mehrtägiges Macerieren von 3 g gepulverter Cochenille mit 50 ccm Weingeist und 200 ccm Wasser und darauffolgendes Filtrieren hergestellte Tinktur. Für genaue Titrationen ist sie, falls mit Säure, also zu gelb, titriert wird, direkt zu verwenden, falls mit Alkali, also zu violett, titriert wird, aber durch Zusatz von ein wenig verdünntem Alkali violett zu färben, jedoch erst kurz vor dem Versuch, da sie sich sonst zersetzt. — Besonders empfehlenswert ist dieser Indikator, wenn man bei künstlichem Licht arbeitet, da hier das gelbrot der sauren Flüssigkeit weniger, das violettrot der alkalischen um so schärfer hervortritt.

Zum Titrieren der Alkaloide erfreut sich die Cochenilletinktur grosser Beliebtheit; sie ist für diesen Zweck empfohlen worden durch Schweissinger[7]) H Beckurts[8]), A. Kremel[9]), van Itallie[10]), Kebler[11]), E. Schär[12]), nach welchem fast alle Alkaloide darauf einwirken, und durch Puckner[13]).

5. Congorotlösung. Congorot ist ein Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Naphthionsäure entsteht[14]). Es ist

---

[1]) Helfenberger Annalen 1888, S. 15.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chimie 1887, tome 15, S. 550, durch Archiv d. Pharm. 1887, Bd. 225, S. 642.

[3]) Pharm. Zentralhalle 1891, S. 633.

[4]) Archiv d. Pharm. 1891, Bd. 229, S. 508.

[5]) Apoth.-Ztg. 1892, S. 435.

[6]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1863, S. 10.

[7]) Pharm. Zentrh. 1886, S. 493.

[8]) Pharm. Zentrh. 1887, S. 508.

[9]) Pharm. Post 1887, S. 254.

[10]) Apoth.-Ztg. 1889, S. 124.

[11]) Amer. Journ. of Pharm. 1895, S. 499, durch Pharm. Zentralhalle 1895, S. 732.

[12]) Pharm. Ztg. 1896, S. 211.

[13]) Pharm. Review 1898, durch Pharm. Ztg. 1898, S. 643.

[14]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 40.

in Wasser und in Alkohol löslich; durch Säuren werden die Lösungen blau gefärbt, welche Farbe durch überschüssiges Alkali wieder in rot übergeht.

Die hier verwendete Lösung war durch Auflösen von Congorot in einem Gemisch aus gleichen Teilen Spiritus und Wasser im Verhältnis von 1 : 200 hergestellt.

Während E. Jacobsen[1]) das Congorot als einen Lackmus an Empfindlichkeit weit übertreffenden Farbstoff pries und Congopapier als das alleinige Reagenspapier der Zukunft bezeichnete, fand G. Vulpius[2]) im Gegensatz hierzu, dass die Empfindlichkeit von Congopapier hinter der eines sorgfältig bereiteten Lackmuspapiers ganz ausserordentlich zurückstehe, so dass man letzteres als mindestens zehnmal so empfindlich bezeichnen könne. Vulpius stellte aber auch fest, dass durch Einwirkung von Säure gebläutes Congopapier im Kontakt mit Pflanzenalkaloiden seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt.

6. Curcumatinktur. 1 Teil grob gepulvertes Curcumarhizom wurde mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, so lange dieses gefärbt wurde, dann im Dunkeln getrocknet, mit 6 T. Spiritus mehrere Tage lang maceriert, alsdann filtriert.

Durch das Ausziehen mit Wasser wird ein gelber, auf Alkalien nicht reagierender Farbstoff entfernt.

Die Aufbewahrung von Curcumatinktur geschieht am besten in brauner Flasche.

7. Dimethylamidoazobenzollösung. 0,1 g des Farbstoffes gelöst in 100 ccm Spiritus.

An Stelle des von G. Lunge[3]) 1878 als Indikator empfohlene Methylorange (Dimethylamidoazobenzolsulfosäure) schlugen B. Fischer und O. Philipp[4]) 1885 die freie Base, das Dimethylamidoazobenzol, vor. Sie erwähnten als Vorzüge desselben, dass 1. der Farbenübergang schärfer, als beim Methylorange, sei (letzteres geht durch Säuren aus orange in nelkenrot, ersteres aus zitronengelb in nelkenrot über) und dass man 2. im Dimethylamidoazobenzol einen Körper von stets gleichmässiger Zusammensetzung vor sich habe, während unter der Bezeichnung Methylorange verschieden zusammengesetzte Präparate in den Handel kämen, deren Reinheit schwer zu kontrollieren wäre. — Ueber die Darstellung vergleiche man Archiv d. Pharm. 1885, S. 435.

Dimethylamidoazobenzol bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 115°. Es ist einer von den wenigen Indikatoren, welche die saure Endreaktion durch Auftreten, nicht Verschwinden einer Farbe anzeigen; selbst bei künstlicher Beleuchtung ist es unbedenklich anwendbar und gegen freie Kohlensäure absolut unempfindlich.

---

[1]) Industrieblätter, durch Pharm. Zentrh. 1887, S. 293.

[2]) Ztschr. d. Oesterr. Apoth.-Ver. 1887, S. 18, durch Pharm. Zentrh. 1887, S. 325.

[3]) Chem. Ges., Ber. 1878, S. 1944.

[4]) Archiv d. Pharm. 1885, Bd. 223, S. 434.

G. Lunge[1]), welcher die Empfindlichkeit von Dimethylamidoazobenzol und Methylorange verglich, wollte die von Fischer und Philipp angegebenen Vorzüge nicht anerkennen; er fand das erstere weniger empfindlich, als das letztere.

8. Fernambukholztinktur ist einer der ältesten Indikatoren. Sie wurde schon 1860 von A. Glénard und A. Guilliermond[2]) bei der Titration der Chinaalkaloide angewendet.

Die hier gebrauchte Fernambukholztinktur war durch Maceration von 1 T. des Holzes mit 10 T. Spiritus bereitet und wurde vor jedesmaligem Gebrauch wie Campecheholztinktur mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit neutralisiert (Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier).

Während sich Campecheholztinktur längere Zeit unverändert hält, ist dies mit Fernambukholztinktur nicht der Fall, sie wird bald unempfindlich, weshalb man sie besser zum Gebrauch frisch bereitet, und zwar durch Aufkochen von 1 T. des Holzes mit 10 T. Spiritus.

Durch Alkalien wird die gelbe Farbe der Tinktur in rot umgewandelt; ähnliche, allerdings schwächere Färbung, wird auch durch Zusatz konzentrierter Säuren hervorgerufen.

L. F. Kebler[3]) hält für die beste Art der Anwendung von Fernambukholz, zum Gebrauch 3 g des zerschnittenen Holzes mit 10 ccm Wasser einige Minuten lang zu kochen und nach dem Erkalten zu filtrieren. Nach meinen Erfahrungen ist jedoch die frisch bereitete und neutralisierte Tinktur dem Dekokt weit vorzuziehen; sie giebt reinere Töne als letzteres und färbt intensiver. Möglicherweise spielt hier jedoch die Beschaffenheit des Holzes eine Rolle. In Betreff der Empfindlichkeit lassen, wie hier vorausgeschickt werden möge, Tinktur und Dekokt keinen Unterschied erkennen.

9. Fluoresceïnlösung. Das von Baeyer entdeckte Fluoresceïn, ein gelbrotes, krystallinisches Pulver, erteilt Flüssigkeiten, in denen es in minimaler Menge gelöst ist, auf Alkalizusatz eine prachtvolle, grüne Fluorescenz, welche durch überschüssige Säure wieder verschwindet. Diese Eigentümlichkeit für die Mafsanalyse zu verwenden, wurde 1876 von Fr. Krüger[4]) in Anregung gebracht. Nach diesem ist der Uebergang, das Auftreten und Verschwinden der Fluorescenz, scharf; es soll sich auch für farbige Lösungen eignen, da in diesen die Fluorescenz fast stärker hervortrete, als in ungefärbten, falls die Färbung nicht zu stark. Freie Kohlensäure wirkt nicht darauf ein. Für farblose Flüssigkeiten, in welchen feine, weisse Niederschläge suspendiert sind, ist Fluoresceïn nicht zu empfehlen, da diese die Fluorescenz verdecken. — J. Wieland[5]), welcher das Fluoresceïn auf seine Brauchbarkeit als Indikator untersuchte, fand es wenig empfindlich.

---

[1]) Chem. Ges., Ber. 1885, S. 3291.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chimie 1860, III Ser. tome 37, S. 5, durch Archiv der Pharm. 1861, Bd. 156, S. 321.

[3]) Amer. Journ. of Pharm. 1895, No. 10, durch Pharm. Zeit. 1895, S. 766.

[4]) Chem. Ges., Ber. 1876, S. 1572.

[5]) Chem. Ges., Ber. 1883, S. 1989.

Zum Titrieren von Alkaloiden scheint Fluoresceïn wenig verwendet zu sein. H. Ekroos[1]) versuchte es bei der alkalimetrischen Bestimmung der Chinaalkaloide, erzielte jedoch keine brauchbaren Resultate damit.

Bei den folgenden Untersuchungen kam eine spirituöse Lösung des Fluoresceïns 1 : 1000 zur Anwendung.

10. Galleïn auf seine Verwendbarkeit als Indikator zu prüfen, erschien aus dem Grunde interessant, weil es einigen anderen von grosser Empfindlichkeit nahe steht. Wie aus Phtalsäureanhydrid durch Kondensation mit Phenol Phenolphtaleïn, mit Resorcin Fluoresceïn entsteht, so erhält man aus demselben Anhydrid mit Pyrogallol das Galleïn. Es bildet ein braunrotes Pulver oder kleine Krystalle von grüngelbem Metallglanze, löst sich fast nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol. Die spirituöse Lösung 1 : 1000 färbt neutrales Wasser rot; durch Säuren geht die Farbe in gelb über, durch Ammoniak in violett, durch starke Kalioder Natronlauge in blau. Die Farben sind wenig beständig; sie verändern sich in kurzer Zeit, und zwar von gelb sowohl, wie ganz besonders von violett und blau nach rot hin; letzteres sogar in Lösungen, die sehr stark alkalisch sind.

11. Haematoxylinlösung. An Stelle von Campecheholztinktur ist mehrfach eine Auflösung von Haematoxylin, des Chromogens dieses Holzes, empfohlen worden. Das Haematoxylin, $C^{16}H^{14}O^{6} + 3H^{2}O$, bildet farblose, durchsichtige, quadratische Säulen, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, sowie in Aether und Alkohol leicht löslich; es schmeckt lange anhaltend süss. Ammoniak rötet bei Luftzutritt die Auflösung, fixe Alkalien färben sie veilchenblau.

Verwendet wurde eine 1%ige Lösung von Haematoxylin in verdünntem Weingeist. Eine solche ist zunächst farblos, färbt sich jedoch durch Oxydation bald gelb bis braun; aus diesem Grunde ist von mehreren Seiten der Vorschlag gebracht, die Lösung vor jedesmaligem Gebrauch frisch zu bereiten.

Zu Alkaloidtitrationen ist Haematoxylin vielfach benutzt worden; so von Eugen Dieterich[2]), C. C. Keller[3]), van Itallie[4]), H. Ekroos[5]), N. Rusting[6]) und W. Lenz[7]).

12. Jodeosinlösung. Das Jodeosin, Tetrajodfluoresceïn, ist ein ziegelrotes Pulver, fast unlöslich in absol. Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform, leichter löslich in Alkohol und wasserhaltigem Aether. Es wurde von Mylius und Förster[8]) zur Bestimmung der Alkalinität des Wassers, der Löslichkeit des Glases und zu ähnlichen Zwecken benutzt. E. Schmidt[9])

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1898, Bd. 236, S. 329.
[2]) Helfenberger Ann. 1894, S. 45.
[3]) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm., d. Pharm. Ztg. 1894, S. 344.
[4]) Apoth.-Ztg. 1895, S. 235.
[5]) Arch. d. Pharm. 1898, Bd. 236, S. 329.
[6]) Pharm. Zentrh. 1898, S. 603.
[7]) Ztschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 149.
[8]) Chem. Ges. Ber. 1891, S. 1482.
[9]) Apoth.-Ztg. 1892, S. 435.

empfahl es auf Grund von Versuchen von A. Partheil 1892 für die Titration der Alkaloide. In der bei anderen Indikatoren üblichen Weise gebraucht, d. h. der zu titrierenden Lösung direkt hinzugefügt, leistet das Jodeosin weniger als jene, dagegen ist es in der von Mylius und Förster angegebenen ätherischen Lösung (0,002 Jodeosin in 1 *l* Aether) ein Indikator von ausserordentlicher Schärfe. Setzt man zu einer, in einer Flasche befindlichen, angesäuerten, wässerigen Flüssigkeit soviel von obiger Jodeosinlösung, dass selbige eine Schicht von etwa 1 cm bildet, und schüttelt durch, so scheidet sich die ätherische Schicht fast farblos über der ungefärbten wässerigen Flüssigkeit ab. Lässt man nun verdünnte Alkalilösung hinzufliessen, so geht, sobald die geringste Spur Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, das Jodeosin beim Umschütteln mit rosaroter Farbe in die wässerige Lösung über, während die ätherische Schicht fast farblos bleibt. Die Endreaktion ist gegen Kohlensäure beständig und verschwindet selbst nach längerer Zeit nicht.

Für Titration von Alkaloiden ist Jodeosin in den letzten Jahren sehr in Aufnahme gekommen. A. Partheil[1]) fand es sehr brauchbar zum Titrieren von Strychnin, Brucin, den Solanaceenalkaloiden, Akonitin, Koniin, Morphin und Cytisin, nicht aber von Chinin. Es wurde ferner angewandt von C. C. Keller[2]) bei Strychnin und Brucin, ebenso Nikotin[3]); von Eugen Dieterich[4]) bei Morphin; von J. Katz[5]).

Mylius und Foerster, ebenso Partheil, verwenden oben angegebene ätherische Lösung; C. C. Keller benutzt eine spirituöse Jodeosinlösung 1:100 und setzt von derselben 1 Tropfen der ätherischen Alkaloidlösung zu; ähnlich verfährt J. Katz, nur bedient er sich einer alkoholischen Lösung 1:250. Eine solche ist es auch, welche bei den nachfolgenden Untersuchungen Anwendung gefunden hat. Man löst das Jodeosin in dem heissen Alkohol und filtriert nach dem Erkalten.

13. Lackmoïd nannten M. C. Traub und C. Hock[6]) einen Farbstoff, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoff zeigt. Man erhält diesen Körper, indem man Natriumnitrit auf Resorcin in einem Kolben bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur einwirken lässt, bis die eintretende Ammoniakentwickelung beendet und die Farbe des Kolbeninhaltes eine blaue geworden ist. Das Reaktionsgemisch wird alsdann in ein wenig Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Aether vom unzersetzten Resorcin befreit. Durch Auflösen des trockenen Farbstoffes in absolutem Alkohol, Filtrieren der Lösung und Austrocknen im Exsiccator über Schwefelsäure erhält man ihn in blauen, glänzenden Blättchen.

Lackmoïd ist in Wasser und in verdünntem Weingeist klar und in jedem Verhältnis löslich. Versetzt man die wässerige Lösung mit einer Säure, so lässt sich die auftretende Rotfärbung durch Aether ausschütteln.

---

1) l. c.
2) Festschrift des Schweiz. Apoth.-Vereins 1893.
3) Pharm. Ges. Ber. 1898, S. 149.
4) Helfenberger Annalen 1892, S. 42.
5) Archiv d. Pharm. 1898, Bd. 236, S. 84.
6) Archiv d. Pharm. 1885, Bd. 223, S. 27. Chem. Ges. Ber. XVII, S. 2616.

Hierdurch unterscheiden sich Lackmoïdlösung und Lackmustinktur[1]). Auf Zusatz von Alkali geht die rote Farbe des Lackmoïds durch violett in blau über. Letzteres, wie auch das Rot der wässerigen Lackmoïdlösung zeigen einen wesentlich anderen Ton, als das Blau bezw. Rot des Lackmusfarbstoffes; er ist weniger rein; die Rotfärbung nähert sich der mancher Rotweine.

Um für unsere Zwecke brauchbar zu sein, muss sich das Lackmoïd in kochendem Wasser mit blauer Farbe klar lösen[2]). Eine als Indikator verwendbare Lackmoïdlösung stellt man durch Auflösen von 0,5 Lackmoïd in einem Gemisch von je 100 ccm Wasser und 96 %igem Alkohol her; man bringt sie durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure auf den empfindlichen, violetten Farbenton. Eine solche Lösung ist unbegrenzt haltbar.

Nach M. C. Traub und C. Hock soll sich Lackmoïd durch grosse Empfindlichkeit sowie Schärfe des Farbenüberganges auszeichnen und, wie G. Burkhardt[3]) mitteilte, übertrifft das Lackmoïd auch die bestbereitete Lackmustinktur. Rob. J. Thomson[4]) fand, dass in Alkohol eine Säure durch Lackmoïd schlecht angezeigt werde, schlechter als durch Phenolphtaleïn, Phenacetolin und Rosolsäure.

Bereits 1888 fand Lackmoïd Anwendung zu Alkaloidtitrationen und zwar durch L. van Itallie[5]), später durch G. Liljenström[6]) bei Strychnosalkaloiden.

14. Lackmustinktur. Die im Handel vorkommenden Lackmuswürfel enthalten neben dem eigentlichen, als Indikator dienenden, blauen Farbstoff, dem sog. Azolitmin, noch einen anderen von schmutzigem Aussehen und trübviolettem Tone, welcher zwar durch Säuren rot, jedoch durch Alkalien nicht blau, sondern violett wird. Dieser Farbstoff, welcher bewirkt, dass man den Uebergang von rot zu blau nur schwierig, besonders bei Lampenlicht, wahrnehmen kann, muss entfernt werden, was durch Auskochen des Lackmus mit Alkohol leicht gelingt. Zur Erzielung einer möglichst empfindlichen Lackmustinktur verfuhr ich deshalb folgendermafsen: 20 g Lackmuswürfel wurden zerrieben, mit 96 %igem Alkohol dreimal ausgekocht, die spirituöse Flüssigkeit abfiltriert und der Rückstand mit ca. 100 ccm dest. Wasser durch mehrtägiges Macerieren ausgezogen, filtriert. Das Flíltrat erhitzte ich zum Sieden und gab tropfenweise Salzsäure hinzu, bis die rote Farbe auch nach 7—8 Minuten langem Kochen blieb. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit stark verdünnter Natronlauge auf den empfindlichen, violetten Farbenton gebracht, mit Wasser zu 100 ccm ergänzt und mit 100 ccm Alkohol (96 %) gemischt.

Die Haltbarkeit von Lackmustinktur, selbst in lose verschlossenen Gefässen, ist nur eine begrenzte. Nach längerer Aufbewahrung giebt sie auf

---

1) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1891, S. 99; durch Repert. der Pharm. 1891, S. 119.

2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1890, S. 676.

3) Chem. Zentrbl., Bd. 16, S. 830.

4) Chem. Ges. Ber. 1885 Refer., S. 583.

5) Mandbl. v. Apoth., Sept. 1888, durch Apoth.-Ztg. 1889, S. 124.

6) Farmaceut. Tidskrift 1893, No. 22, durch Pharm. Ztg. 1893, S. 777.

Zusatz von Alkali keine Blaufärbung mehr, sondern wird nur noch dunkelviolett; sie ist alsdann für feinere Titrationen nicht mehr verwendbar.

Die älteste Anwendung des Lackmusfarbstoffes zu einer Alkaloidtitration finde ich bei Th. Schlösing[1]), welcher beim Neutralisieren von Nikotinlösung sich des Lackmuspapiers bediente. A. Kremel[2]) benutzte Lackmustinktur zum Titrieren von Coniin, P. C. Plugge[3]) bei Morphin, Codeïn, Chinin, Cinchonin, Strychnin; letzterer bemerkte schon (l. c. S. 59), dass die Blaufärbung des Lackmusfarbstoffes bei Gegenwart von Alkaloidsalzen nicht so scharf eintritt, wie in reinem Wasser. Nach Lymann F. Kebler[4]) ist Lackmustinktur zu Alkaloidtitrationen unbrauchbar und E. Schär[5]) fand, dass Berberin, Hydrastin, Narkotin, Narceïn und Papaverin gegen Lackmus indifferent sind, während andere, wie Morphin und Codeïn, zu den auf Lackmus energisch einwirkenden Alkaloiden gehören. F. Ranwez[6]) gebrauchte Lackmustinktur bei der Titration von Atropin, Hyoscyamin, Akonitin und Coniin.

15. Luteollösung. Den Namen Luteol legte W. Autenrieth[7]) einem von ihm dargestellten Körper, dem Oxychlordiphenylchinoxalin, bei, welchen er zugleich als Indikator empfahl. Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen, wolligen, gelblich gefärbten Nädelchen, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Von Kali- oder Natronlauge, Ammoniak und Alkalikarbonaten wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiv gelber Farbe gelöst. Beim Neutralisieren mit verdünnter Säure entfärben sich diese Lösungen, und das Luteol scheidet sich als flockiger, weisser Niederschlag aus. Durch starke Säuren, wie Ac. sulfuric. dilut., wird Luteollösung ebenfalls gelb gefärbt.

Die Empfindlichkeit des Luteols gegen freies Alkali ist nach Autenrieth ausserordentlich gross; es übertrifft Phenolphtaleïn und Lackmustinktur. Vor vielen anderen Indikatoren hat Luteol den Vorteil, dass bei seiner Anwendung keine Zwischenfarben auftreten, wie etwa bei Lackmus, sondern die gelbe Flüssigkeit entfärbt sich entweder, oder die farblose wird intensiv gelb; vorausgesetzt ist hierbei natürlich, dass die zu titrierende Flüssigkeit farblos sei.

Für die folgenden Versuche kam, gemäss dem Vorschlag Autenrieths eine Lösung von 1 g Luteol in 300 ccm 96 %igen Alkohols zur Verwendung.

Zu Alkaloidtitrationen scheint Luteol noch nicht versucht zu sein.

16. Methylorangelösung. Das 1878 von G. Lunge[8]) als Indikator vorgeschlagene Methylorange ist Poirriers Orange III oder Helianthin, Dimethylamidoazobenzolsulfosäure. Zu dem von B. Fischer und O. Philipp empfohlenen Dimethylamidoazobenzol steht es somit in naher Beziehung; dieses unterscheidet sich von ihm nur durch das Fehlen der Sulfogruppe.

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. 1847, d. Arch. d. Pharm. 1847, Bd. 101, S. 312.
2) Pharm. Post 1887, S. 521.
3) Arch. d. Pharm. 1887, Bd. 225, S. 45 etc.
4) Amer. Journ. of Pharm. 1895, S. 499, durch Pharm. Zentralh. 1895, S. 732.
5) Pharm. Ztg. 1896, S. 210.
6) Apoth. Ztg. Repert. 1893, S. 70.
7) Arch. d. Pharm. 1895, Bd. 233, S. 43.
8) Chem. Ges., Ber. 1878, S. 1944.

Methylorange giebt mit Wasser orangegelbe, mit Alkohol gelbe Lösungen, welche durch Säuren intensiv nelkenrot gefärbt werden. Indessen ist der Farbenübergang kein scharfer, da beim Titrieren mit stark verdünnten Säuren Zwischenfarben auftreten. Gegen Kohlensäure ist Methylorange unempfindlich. Man darf diesen Indikator nur in stark verdünnter Lösung anwenden, weil sonst die Empfindlichkeit sehr beeinträchtigt wird. Die hier verwendete Lösung war mit Wasser im Verhältnis von 1:1000 hergestellt.

Nach G. Lunge [1]) ist Methylorange empfindlicher, als Dimethylamidoazobenzol, während B. Fischer und O. Philipp [2]) der entgegengesetzten Ansicht sind. Absprechend äussert sich Reinitzer [3]) über Methylorange als Indikator, da seine Empfindlichkeit sehr hinter der des Lackmus zurückstehe, nämlich etwa nur $^1/_8$ so gross sei, wie die des letzteren.

Was die Verwendbarkeit von Methylorange für Alkaloidtitrationen anbetrifft, so sind auch hierüber die Meinungen widersprechend. Nach Lymann F. Kebler [4]) ist es ebenso, wie Lackmus, für diesen Zweck nicht brauchbar. C. E. Smith [5]) empfiehlt dagegen Methylorange für die Titration der Strychnosalkaloide, R. A. Cripps [6]) für Belladonnaalkaloide, und H. W. Salomonson [7]) kommt auf Grund theoretischer Ueberlegung zu dem Resultat, dass Methylorange für Alkaloidtitrationen in erster Linie angezeigt erscheine.

17. Phenacetolin wurde von P. Degener [8]) eine Substanz genannt, welche beim Erhitzen eines Gemischs gleicher Moleküle Phenol, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben entsteht. Nach dem Eindampfen und mehrmaligem Behandeln mit Wasser bleibt ein Gemenge von 2 Körpern zurück, von denen der eine in kochendem Wasser mit brauner Farbe leichter, der andere mit grüner Farbe schwerer löslich ist. Der braune Körper scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Lösung im Zustande besonderer Reinheit ab und ist gegen Alkalien empfindlicher, als der grüne.

Zur Anwendung gelangte eine 1%ige, spirituöse Lösung des braunen Phenacetolins. Eine kleine Menge derselben erteilt dest. Wasser eine schwache, gelbliche Färbung, welche durch geringe Mengen Alkali in Rot übergeht; beim Uebersäuern tritt wieder die gelbliche Farbe auf.

M. Popovici [9]) empfahl Phenacetolin als Indikator für die Titration von Nikotin. Zu demselben Zweck benutzte es H. Sinnhold [10]).

18. Phenophtaleïnlösung wurde nach Vorschrift unseres Arzneibuches mit Spirit. dilut. 1:100 hergestellt.

---

[1]) Chem. Ges., Ber. 1885, S. 3290.
[2]) Archiv d. Pharm. 1885, Bd. 223, S. 434.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 547, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, S. 575.
[4]) Amer. Journ. of Pharm. 1895, S. 499, durch Pharm. Zentralh 1895, S. 732.
[5]) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 4, durch Apoth.-Ztg. 1896, S. 386.
[6]) Pharm. Journ. and Transact. 1895, S. 793, durch Apoth.-Ztg. 1895, S. 331.
[7]) Nederl. Tijdskr. v. Pharm., durch Pharm. Ztg. 1895, S. 645.
[8]) Zeitschrift des Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1881, S. 357.
[9]) D. Chem.-Ztg. 1889, S. 148, d. Pharm. Ztschr. f. Russl. 1889, S. 315.
[10]) Arch. d. Pharm. 1898, Bd. 236, S. 524.

Das 1871 von Bayer entdeckte Phenolphtaleïn entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenol, Phtalsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. Von E. Luck[1]) wurde es 1877 als Indikator für die Alkalimetrie eingeführt. Bekanntlich ist Phenolphtaleïn in Wasser und angesäuertem Wasser farblos löslich; die Lösung wird durch Aetzalkalien purpurrot gefärbt. Gegen Kohlensäure ist es sehr empfindlich und bei Gegenwart von Ammonsalzen giebt es unrichtige Resultate.

Betreffs Verwendbarkeit des Phenolphtaleïns zu Alkaloidtitrationen ist folgendes bekannt: F. A. Flückiger[2]) stellte fest, dass die Alkaloide, wenigstens die festen, weder in wässeriger, noch in weingeistiger Auflösung Rötung des Phenolphtaleïns zu bewirken im stande sind; die Salze einer Anzahl von Alkaloiden besitzen sogar das Vermögen (wie auch Ammonsalze), gerötete Phenolphtaleïnlösung zu entfärben. Nach Léger[3]) verursachen die Alkaloide, mit Ausnahme des Cicutins (Coniins) und Codeins, keine Rötung der Phenolphtaleïnlösung; diese negative Eigenschaft kann man gebrauchen, um in den Alkaloidsalzen die Säure volumetrisch zu bestimmen. Zu ähnlichen Resultaten kam P. C. Plugge[4]), welcher fand, dass besonders die flüssigen Alkaloide (Coniin und Nikotin) in wässeriger Lösung Phenolphtaleïn stark röten, dass in alkoholischen Alkaloidlösungen zunächst keine Rotfärbung auftritt, wohl aber auf Zusatz reichlicher Mengen Wasser zu denselben (bei Narkotin, Papaverin und Narcein bleibt Rötung auch dann aus); endlich, dass die durch das freie Alkaloid gerötete Flüssigkeit durch wässerige, neutrale Alkaloidsalzlösung wieder entfärbt wird. Hiernach lassen sich die Alkaloide, Coniin und Nikotin ausgenommen, mit Hilfe von Phenolphtaleïn nicht titrieren.

Von den hier aufgeführten Arbeiten scheint G. Seeliger[5]) keine Kenntnis gehabt zu haben, da er Phenolphtaleïn zum Titrieren der Chinaalkaloide verwendet, allerdings mit schlechtem Erfolge.

19. Poirrier's Blau, lösliches Blau C4B, ist eine Säure und zwar Rosanilinsulfosäureblau, deren Alkalisalze rot gefärbt sind[6]). Es wurde von R. Engel und J. Ville[7]) in die Maſsanalyse eingeführt. Man verwendet eine wässerige Lösung dieses Farbstoffes 1:500. Die blaue Lösung wird durch Aetzalkalien, nicht aber durch Karbonate, gerötet. Nach G. Lunge[8]) ist der Farbenübergang beim Titrieren von hellrosa durch violett nach blau sehr schön; die Blaufärbung tritt jedoch schon ein, ehe das Aetzkali völlig gesättigt ist; er brauchte im Durchschnitt statt 10 ccm Normalsäure nur 9,5 ccm. Im Gegensatz hierzu behauptet R. Engel[9]), dass dieser Indikator mit Normalsäure scharfe Resultate gebe; nur in stark verdünnten Lösungen

---

1) Ztschr. f. analyt. Chem. 1877, S. 332.
2) Arch. d. Pharm. 1884, Bd. 222, S. 611.
3) Journ. de Pharm. et de Chimie 1885, S. 425, durch Archiv der Pharmazie 1887, Bd. 225, S. 50.
4) Arch. d. Pharm. 1887, Bd. 225, S. 50.
5) Pharm. Zentralh. 1894, S. 41.
6) Ztschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 38.
7) Compt. rend. 1885, Bd. 100, S. 1073.
8) Chem. Ges. Ber. 1885, S. 3291.
9) Ztschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 36.

trete Unsicherheit des Endpunktes ein, was darauf zurückzuführen sei, dass Poirrier's Blau eine sehr schwache Säure, und dass die Alkalisalze desselben durch Wasser ziemlich leicht zersetzt würden. — Die Schärfe des Farbenübergangs wird nach R. Engel durch Zusatz von Alkohol erhöht.

20. Rosolsäurelösung. Die in den Nachtrag zum D. A.-B. III aufgenommenen Rosolsäurelösung (1 : 100) ist für unseren Zweck zu stark; deshalb kam eine im Verhältnis von 1 : 1000 mit Weingeist hergestellte zur Anwendung. Verdünnt man eine solche Lösung mit Wasser, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, deren Farbe durch Alkalien in rosarot übergeht. Ebensowenig, wie Phenolphtaleïn, ist Rosolsäure bei Gegenwart von Kohlensäure brauchbar, eignet sich aber im Gegensatz zu jenem sehr gut zum Titrieren von Ammoniak.

R. Kissling[1]) titrierte das aus Tabak isolierte Nicotin mit Hilfe von Rosolsäure. Eugen Dieterich[2]) empfahl diesen Indikator für die Bestimmung von Aconitin, Atropin, Coniin, Hyoscyamin, R. Kordes[3]) für Aconitin, J. Biel[4]) für Nicotin, A. Kremel[5]) für Atropin.

21. Tropaeolinlösung. Unter Tropaeolinen versteht man eine Reihe gelber oder orangeroter Pigmente, welche der Einschiebung von Sulfogruppen in die Amidoazokörper und Oxyazokörper ihr Entstehen verdanken und in der Färberei vielfach Anwendung finden[6]). Das von O. Witt zuerst hergestellte Tropaeolin 00, das Natriumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure, durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure-Natrium auf Diphenylamin gewonnen, empfahl W. von Miller[7]) als Indikator für die Alkalimetrie. Die gelbe Farbe des Tropaeolins wird durch Säuren in rot übergeführt, ähnlich wie bei Methylorange und Dimethylamidoazobenzol.

Wie G. Lunge[8]) mitteilte, sind die Wittschen Tropaeoline als Farbstoffe dem Methylorange überlegen, weil weniger säureempfindlich, aus demselben Grunde aber als Indikatoren weniger brauchbar.

Für die nachfolgenden Versuche wurde eine Lösung von Tropaeolin 00 in 1000 T. Wasser benutzt.

Von vergleichenden Untersuchungen über die Verwendbarkeit und Empfindlichkeit verschiedener Indikatoren liegen bereits mehrere vor.

Dunn[9]) prüfte u. a. Lackmus, Aurin, Phenolphthaleïn, Fluoresceïn, Cochenille und Hämatoxylin auf ihren Wert. Als gleich empfindlich bei gewöhnlicher Temperatur erwiesen sich ihm Aurin, Hämatoxylin Campecheholz, Cochenille, weniger empfindlich zeigten sich Phenol-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie XXI, Heft 1, durch Archiv d. Pharm. 1882, Bd. 220, S. 214.
[2]) Helfenberger Annalen 1886, S. 24.
[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1888, S. 293.
[4]) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1888, S. 6.
[5]) Prüf. d. Arzneimittel 1889, S. 36, durch Apoth.-Ztg. 1898, S. 17.
[6]) Hager, Handb. d. pharm. Praxis III, S. 1239.
[7]) Chem. Ges., Ber. 1878, S. 460.
[8]) Chem. Ges., Ber. 1885, S. 3290.
[9]) Pharm. Journ. and Transact. VIII, No. 417, S. 1030, auch Zeitschr. des Oestr. Ap.-Vereins 1878, S. 459.

phtaleïn und Fluoresceïn, noch weniger Lackmus. Dem Aurin (-Pararosolsäure) giebt Dunn den ersten Platz.

Hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit verglich J. Wielandt[1]) u. a. Aethylorange, Methylorange, Phenacetolin, Cochenille, Tropaeolin, Fluoresceïn, Phenolphtaleïn, Lackmus und Rosolsäure, indem er feststellte, wieviel ccm $^1/_{100}$ N.-Alkali oder -Säure zur Erzielung des bleibenden Farbenüberganges in ca. 50 ccm Flüssigkeit nötig waren. Die Menge des Indikators, welche, wie wir sehen werden, neben der Flüssigkeitsmenge von Einfluss ist, giebt Wielandt leider nicht an; er erklärt Aethylorange für den empfindlichsten Indikator (Methylorange zeigt nach seiner Tabelle die gleiche Empfindlichkeit).

Sehr eingehend studierte Robert Thomson[2]) die Eigentümlichkeiten einer Reihe von Indikatoren. Bei seinen Versuchen verwendete er ca. 100 ccm Flüssigkeit und soviel Indikator, dass im Moment des Farbenumschlags die Intensität annähernd gleich erschien. Von volumetrischen Lösungen gebrauchte Thomson normale, zuweilen $^1/_{10}$ normale. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf Lackmoïd, Lackmus, Methylorange, Phenacetolin, Phenolphtaleïn und Rosolsäure. Gefunden wurde hierbei u. a., dass die Empfindlichkeit des Lackmoïds grösser ist, als die des Lackmusfarbstoffes, dass ferner in Alkohol eine anwesende Säure durch Lackmoïd schlecht, durch Phenolphtaleïn, Phenacetolin und Rosolsäure besser angezeigt wird.

Einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Empfindlichkeit von Indikatoren verdanken wir Eugen Dieterich[3]), welcher die Verdünnungsgrenzen von Alkali und Säuren bestimmte, bei denen eine Reihe von Reagenspapieren, welche mit Hilfe von Indikatorflüssigkeiten hergestellt waren, noch eine Veränderung erleiden.

Das Verhalten von Methylviolett, Tropaeolin und Kongorot freien Säuren gegenüber prüfte P. Giacoso[4]). Derselbe verwendete die Farbstoffe in 0,025 $^0/_{00}$igen wässerigen Lösungen (also 0,025 : 1000) und verdünnte zu jedem Versuche je 1 ccm mit 10 ccm Wasser. Am empfindlichsten von den 3 Stoffen erwies sich Kongorot. Während zur Erzielung der Endreaktion bei Tropaeolin 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure gebraucht wurden, genügte bei Kongorot die gleiche Menge $^1/_{100}$ N.-Salzsäure. Aus den Untersuchungen Giacoso's geht ferner hervor, dass von $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normallösungen verschiedener Säuren zum Hervor-

---

1) Chem. Ges. Ber. 1883, S. 1989; Archiv d. Pharm. 1883, Bd. 221, S. 771.

2) Chem. News, durch Chem. Ges., Ber. 1883, S. 976, 1513; do. 1885, S. 582.

3) Pharm. Zentralhalle 1887, S. 498.

4) Annali di Chim., durch Archiv d. Pharm. 1889, Bd. 227, S. 519.

rufen des Farbenumschlages nicht gleiche Mengen erforderlich sind, sondern verschiedene, und dass die für einen Indikator gefundenen Verhältnisse nicht für jeden anderen passen. Bei Verwendung von Methylviolett waren z. B. zum Umschlag 0,2 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Salzsäure und 0,8 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Ameisensäure notwendig; bei Kongorot genügten 0,3 ccm $^{1}/_{100}$ N.-Ameisensäure, obgleich von $^{1}/_{100}$ N.-Salzsäure 0,2 ccm nötig waren; im ersten Falle wurde mit der 4fachen, im anderen mit der $1^{1}/_{2}$ fachen Menge der volumetrischen Ameisensäurelösung dasselbe Ergebnis erzielt, wie mit der entsprechenden Salzsäurelösung. — $^{1}/_{10}$ bezw. $^{1}/_{100}$ normale Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zeigten sich ziemlich gleich wirksam.

In Gemeinschaft mit La Wall stellte L. F. Kebler[1]) vergleichende Versuche an, um die Brauchbarkeit verschiedener Indikatoren zu ermitteln. Es wurden diejenigen Mengen $^{1}/_{100}$ N.-Lauge ausfindig gemacht, welche zur Neutralisation von 10 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Schwefelsäure bei Verwendung von Fernambukholzdekokt, Haematoxylinlösung, Cochenilletinktur, Lackmustinktur, Methylorange- und Phenolphtaleïnlösung erforderlich war. Hierzu wurden verschiedene Mengen gebraucht, und zwar die der berechneten Menge (100 ccm) am nächsten kommende bei Gegenwart von Lackmustinktur. Wenn Kebler hieraus den Schluss zieht, dass Lackmus das schärfste Reagens zwischen Säuren und Alkalien sei, so scheint mir das nicht gerechtfertigt. Meines Erachtens ist aus den betr. Versuchen nur zu schliessen, dass sich die titrierten Säuren und Laugen den verschiedenen Indikatoren gegenüber nicht gleichmässig verhalten und dass man sie mit Hilfe des gleichen Indikators einstellen muss, welchen man bei den mafsgebenden Titrationen zu benutzen gedenkt. Nur so sind genau Resultate zu erzielen, wie allgemein bekannt ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen teilweise miteinander im Widerspruch; einige Indikatoren, denen eine besonders grosse Empfindlichkeit nachgerühmt wird, wie Jodeosin und Luteol, sind, da erst später aufgetaucht, mit den anderen nicht verglichen. Aus diesen Gründen erschien mir eine, auf möglichst viele Indikatoren auszudehnende, vergleichende Prüfung nötig, und zwar unter thunlichster Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse, wie sie bei Alkaloidtitrationen vorliegen.

Das hierbei eingeschlagene Verfahren schliesst sich an das von J. Wielandt bezw. Rob. J. Thomson an. Je 10 ccm neutralen Wassers oder Alkohols versetzte ich in einer Porzellanschale mit soviel Tropfen der Indikatorflüssigkeit, wie zur deutlichen Färbung

---

[1]) Amer. Journ. of Pharm. 1895, No. 10, durch Pharm. Ztg. 1895, Seite 766.

bezw. zur Erkennung des Farbenumschlages eben notwendig waren, und liess dann aus Glashahnbüretten tropfenweise von den $^1/_{100}$ bezw. $^1/_{10}$ Normallösungen unter Umrühren hinzufliessen, bis ein Farbenumschlag, welcher eine Minute lang bestehen blieb, hervorgerufen war. Je weniger Säure oder Alkali hierzu erforderlich ist, um so empfindlicher wird der Indikator sein.

In den Flüssigkeiten gleiche Gewichtsmengen der Indikatoren zu lösen, wie Giacoso es machte, geht wohl bei Verwendung chemischer Individuen, ist aber nicht durchzuführen, wenn man auch Tinkturen und dergl. als Indikatoren verwendet. Das Verfahren von Thomson, den Flüssigkeiten soviel Indikator zuzusetzen, dass selbige im Augenblick des Farbenumschlages gleich intensiv gefärbt erscheinen, ist aus dem Grunde nicht ganz einwandsfrei, weil sich die Intensität verschieden, z. B. blau oder gelb, gefärbter Flüssigkeiten nicht gut vergleichen lässt. Darum zog ich es vor, von den betr. Indikatorflüssigkeiten die zur deutlichen Färbung eben erforderliche Menge zuzusetzen.

Die Büretten gaben pro 1 ccm 28—30 Tropfen der $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normallösungen. Von den Tropfen, welche die für die Indikatorflüssigkeiten verwendete Pipette lieferte, gingen bei wässerigen Flüssigkeiten 25, bei spirituösen bis 60 auf 1 ccm.

Die Farbenumschläge der Indikatoren beruhen darauf, dass letztere mit Alkalien oder Säuren Verbindungen von anderer Farbe eingehen. Hierzu wird eine entsprechende Menge der volumetrischen Lösung verbraucht, und es erscheint hiernach einleuchtend, dass diese um so grösser sein wird, je mehr Indikator man anwendet. Um zu erfahren, wie gross der Einfluss der Indikatormenge ist, wurden die betr. Versuche mit der 5 und 10fachen Menge der Indikatorflüssigkeit wiederholt.

Dass diese Prüfungen in einem von sauren und ammoniakalischen Dämpfen möglichst freien Raum ausgeführt wurden, bedarf wohl kaum besonderer Erwähnung.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Tropfenzahlen beziehen sich immer auf soviel Tropfen der volumetrischen Lösungen, wie auf einmal zugesetzt erforderlich waren, um nach einmaligem Durchrühren einen eine Minute lang bleibenden Farbenumschlag hervorzurufen. Jede Abweichung hiervon bedingt andere Resultate; durch starkes Rühren kann man z. B. vielfach ein schnelles Zurückgehen der Farben veranlassen.

Kongorot, Dimethylamidoazobenzol, Methylorange, Poirrier's Blau und Tropaeolin wurden mit $^1/_{10}$ Normallösungen geprüft, da sich bei Vorversuchen herausgestellt hatte, dass sie für $^1/_{100}$ Normallösungen zu wenig empfindlich sind.

Tab. I.

Empfindlichkeit der Indikatoren bei Verwendung von 10 ccm Wasser.

Indikator	Tropfen				
		a) mit $^1/_{100}$-Normallösungen			
Azolitminlös.	4		2—3 Tr.		4—5 Tr.
„	20	violett zu rot od. blau	5—6 „	rot zu blau od. blau zu rot	10—12 „
„	40		10—12 „		20—25 „
Lackmustinkt.	4		2—3 „		4—5 „
„	20	violett zu rot od. blau	5—6 „	rot zu blau od. blau zu rot	10—12 „
„	40		10—12 „		20—25 „
Lackmoïdlös.	3		4—5 „		8—10 „
„	15	violett zu rot od. blau	7—8 „	rot zu blau od. blau zu rot	14—16 „
„	30		9—10 „		18—20 „
Brasilinlös.	2		2—3 „		
„	10	farblos zu rosa	2—3 „		
„	20		2—3 „		
Fernambukholztinkt.	3	gelblich zu rosa	1—2 „		
„	15	gelb zu rosa	3—4 „		
„	30	gelb zu rot	5 „		
Haematoxylinlös.	2	farblos zu rosa	2 „		
„	10	farblos zu rot	2—3 „		
„	20	farblos zu rot	3—4 „		
Campecheholztinkt.	5	gelblich zu rosa	2 „		
„	25	gelb zu rot	3—4 „		
„	50	gelb zu rot	6—7 „		
Cochenilletinkt.	3		2 „		
„	15	gelb zu violettrot	7—8 „		
„	30		14—15 „		
Curcumatinkt.	1				
„	5	gelb zu bräunlich: Der Uebergang ist wenig charakteristisch; die braune Farbe geht so schnell zurück, dass sich keine Zahlen angeben lassen.			
„	10				
Fluoresceïnlös.	1				
„	5	Sehr wenig empfindlich; das Wasser erscheint nach dem Ansäuern grünlich-gelb gefärbt, so dass das Auftreten der Fluorescenz (in einem Reagensglase) bei Alkalizusatz nicht mit Sicherheit festzustellen ist.			
„	10				
Jodeosinlös.	1				
„	5	Sehr wenig empfindlich			
„	10				

Indikator	Tropfen		
Galleïnlös.	3	rot zu gelblich 10 Tr.	Blaufärbung ist mit 1/100-N.-Lauge überhaupt nicht zu erzielen; die rote Farbe wird intensiver, schliesslich violett. Endfarben nicht haltbar.
„	15	gelbrot zu gelbl. ca. 20 „	
„	30	gelbrot zu gelbl. ca. 40 „	
Luteollös.[1]	10	farblos zu deutlich gelb 1 „	
„	50	1—2 „	
Phenacetolinlös.	5	schmutzig gelb zu rosa 2—3 „	
„	25	schmutzig gelbbraun zu schmutzig rot 6—7 Tr.	
„	50	zu dunkel gefärbt, Umschlag nicht zu sehen.	
Phenolphtaleïnlös.	1	farblos zu rosa 3 Tr.	
„	5	3 „	
„	10	3 „	
Rosolsäurelös.	1	gelb zu rosa 3 „	
„	5	gelbrot zu rot 5—6 „	
„	10	gelbrot zu rot 10—12 „	
		b) mit 1/10-Normallösungen	
Congorotlös.	1	gelbrot zu hellviolett 1 Tr.	gelbrot zu blauviolett 5—6 Tr.
„	5	gelbrot zu violett 1 „	gelbrot zu blau 5—6 „
„	10	gelbrot zu violett 2 „	gelbrot zu blau 8—10 „
Dimethylamidoazobenzollös.	2	zitronengelb zu rosa 1—2 „	zitronengelb zu rot, bis ein einfallender Tropfen keinen andern Ton mehr hervorbringt 4—5 „
„	10	zitronengelb durch orange zu rötlich 2—3 Tr.	6—8 „
„	20	zitronengelb durch orange zu rötlich 3—4 Tr.	10—12 „
Methylorangelös.	1	orangegelb zu rötlich 1—2 „	orangegelb zu rot, bis ein einfallender Tropfen keinen andern Ton mehr hervorbringt 4—5 „
„	5	1—2 „	4—5 „
„	10	1—2 „	4—5 „
Poirrier's Blau-Lös.	1	blau zu violett 15—16 „	blau zu rot mehr als 1 ccm
Tropaeolinlös.	2	gelb zu rötlich 20—25 „	gelb zu rot, bis ein einfallender Tropfen keinen andern Ton mehr hervorbringt. ca. 3 ccm

[1] Das Luteol, welches in reinem Zustande einen der besten Indikatoren bildet, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Entdeckers dieses Körpers, des Herrn Dr. Autenrieth. Ein anderes, unreines Präparat zeigte sich beim Vergleich mit ersterem nur ¼ so empfindlich; zur Erzielung von Gelbfärbung waren unter den gleichen Bedingungen 4 Tr. nötig.

Ordnen wir die Indikatoren nach ihrer Empfindlichkeit in Wasser, so kommt in erster Linie Luteol, dann Fernambukholztinktur, Hämatoxylin, Campecheholztinktur, Cochenilletinktur, Brasilin, Azolitmin, Lackmustinktur, Phenacetolin, Phenolphtaleïn, Rosolsäure, Lackmoïd, Kongorot, Methylorange und Dimethylamidoazobenzol. In wässerigen Flüssigkeiten ohne weiteres für $^1/_{100}$ Normallösungen nicht verwendbar erscheinen Curcumatinktur, Fluoresceïn, Jodeosin und Galleïn; Poirriers Blau und Tropaeolin sind sogar nicht einmal zum Titrieren mit $^1/_{10}$ Normallösungen empfindlich genug.

Brasilin und Hämatoxylin wandte ich in ganz frisch bereiteten Lösungen an; solche sind farblos und ebenso das damit versetzte reine Wasser. Die Rötung, welche durch die oben angegebenen Mengen $^1/_{100}$ N.-Kalilauge eintritt, ist sehr schwach, ganz besonders beim Brasilin. Lässt man zu dem alkalisch gemachten, geröteten Wasser Säure im Ueberschuss fliessen, so erhält man nicht wieder eine farblose, sondern gelb gefärbte Flüssigkeit, und in dieser tritt jetzt bei Alkalizusatz die Rotfärbung viel schärfer und intensiver auf, als von vornherein. Letzteres ist auch der Fall, wenn man ältere, gelb gewordene Lösungen dieser Substanzen verwendet, während sehr alte, dunkelbraune wiederum eine geringere Empfindlichkeit zeigen. In alkalischen Lösungen werden, was längst bekannt ist, Brasilin und Hämatoxylin durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert, und die Oxydationsprodukte, welche offenbar auch im Fernambuk- und Campecheholz vorhanden sind, bilden den besseren Indikator. Die Tinkturen aus diesen Hölzern leisten etwa dasselbe, wie Brasilin und Hämatoxylin in älteren Lösungen, und jedesmal kurz vor dem Titrieren jene frisch aufzulösen, wie mehrfach vorgeschlagen ist[1]), erscheint weniger empfehlenswert, als eine nicht zu alte, gelbgewordene Lösung anzuwenden, und zwar besonders dann, wenn ein abwechselnder Zusatz von Alkali und Säure durch besondere Umstände ausgeschlossen ist (wir werden bei den Alkaloiden solche Fälle kennen lernen). — Bei frischen Lösungen dieser beiden Substanzen ist das Rühren von ganz besonderem Einfluss, weil hierdurch die Oxydation gefördert wird.

Von amerikanischer Seite aus[2]) wurde an Stelle von Fernambukholztinktur ein Dekokt empfohlen. Ich stellte wässerige Abkochungen sowohl von Fernambuk- wie auch Campecheholz in demselben Verhältnis her, wie die Tinkturen. Abgesehen von der Tinktionskraft (Fernambukholzdekokt färbt schwächer, das andere stärker, als die entspr. Tinkturen) und unter Berücksichtigung derselben konnte ich

---

1) Z. B. Pharm. Zentralh. 1898, S. 604.

2) Amer. Journ. of. Pharm. 1895, No. 10, durch Pharm. Ztg. 1895, S. 766.

betreffs Schärfe der Reaktion keinen Unterschied zwischen Tinktur und Dekokt auffinden.

Die U. St. Ph. hat als Indikator eine Abkochung von Brasilholz, herstammend von Peltophorum dubium Britton, aufgenommen[1]). Dieses Holz im Inlande zu beschaffen, gelang mir nicht; wohl aber hatte Herr Dr. H. M. Gordin von der Michigan-Universität die Güte, mir ein Muster davon zu senden. Es wurde sowohl in Form von Tinktur, wie Dekokt auf seine Empfindlichkeit geprüft und hierbei gefunden, dass Peltophorum- und Fernambukholz sich in dieser Beziehung ganz gleichartig verhalten (auch in alkoholischen Flüssigkeiten, ferner bei Gegenwart von Aether, Chloroform und Petroläther).

Die Menge der angewandten Indikatoren ist bei manchen von sehr wesentlichem, bei anderen von geringem oder sogar ganz ohne merklichen Einfluss (wenigstens bei den kleinen, hier zur Anwendung gekommenen Quantitäten). Zu den ersteren gehören Azolitmin, Lackmus, Lackmoïd, Cochenille, Phenacetolin und Rosolsäure. Benutzt man diese beim Titrieren, so wird man gut thun, nicht mehr der betr. Lösungen zu verwenden, als unbedingt nötig ist.

Bei Azolitmin und Lackmustinktur geht die durch geringe Mengen Alkali oder Säure bewirkte Blau- bezw. Rotfärbung binnen kurzer Zeit nach dem neutralen Violett zurück, was schon B. Reinitzer[2]) aufgefallen ist.

Wie oben schon erwähnt, lösen manche Forscher die Alkaloide in Alkohol auf und titrieren diese Lösungen entweder direkt oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser. Es lag deshalb nahe, die Empfindlichkeit der Indikatoren in verschieden starkem Alkohol zu prüfen. Die betr. Versuche wurden nebeneinander, mit Hilfe von 3 gleich grossen und gleich tiefen Porzellanschalen (bei Fluoresceïn Reagensgläsern), genau so angestellt, wie die vorigen, nur dass an Stelle des Wassers jedesmal 10 ccm eines neutralen 96%igen und 50%igen Alkohols verwendet wurden. In nachstehender Tabelle sind die mit Wasser erzielten Ergebnisse des besseren Vergleichs wegen beigefügt.

---

[1]) Caspari und Dohme empfehlen diese Abkochung besonders für Alkaloidtitrationen; sie giebt die Endreaktion nach diesen Autoren selbst dann scharf an, wenn es sich um gefärbte Rückstände handelt. Pharm. Rundschau New-York 1893, No. 10, durch Pharm. Zeit. 1893, S. 675.

Unter Peltophorum dubium Britton ist nach freundl. Mitteilung des Herrn Dr. W. Busse, Charlottenburg, wahrscheinlich die in Engler-Prantl (Natürl. Pflanzenfam. III, 3, S. 176) als Pelt. dub. (Spreng.) Taub. genannte Pflanze zu verstehen. Diese Peltophorum-Art wird in der Flora Brasiliensis XV, 2, S. 62, als Pelt. Vogelianum Benth. aufgeführt, mit der älteren Bezeichnung Caesalpinia dubia Spreng. als Synonym. Es ist ein in Brasilien und Argentinien verbreiteter Baum, welcher mit der Stammpflanze des Fernambukholzes, Caes. echinata Lam. nichts zu thun hat.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 550.

Tab. II.

Einfluss von Alkohol auf die Empfindlichkeit der Indikatoren.

Indikator	Tropfen	Farbenübergang	10 ccm Wasser	10 ccm 50%ig. Alkohol	10 ccm 96%ig. Alkohol
		a) mit $^1/_{100}$-Normallösungen			
Azolitminlös.	4	rot zu blau	4—5 Tr.	10—12 Tr.	14—16 Tr.
„	4	rot zu violett	2—3 „	5—6 „	7—8 „
Lackmustinkt.	4	rot zu blau	4—5 „	10—12 „	14—16 „
„	4	rot zu violett	2—3 „	5—6 „	7—8 „
Lackmoïdlös.	3	rot zu blau	8—10 „	5—6 „	4 „
„	3	rot zu violett	4—5 „	2—3 „	2 „
Brasilinlös.	2	farblos zu rosa	2—3 „	5—6 „	8—10 „ (rötlicher Schimmer)
Fernambukholztinkt.	3	gelblich zu rosa	1—2 „	2—3 „ geht wenig zurück	5—6 Tr. geht stark zurück
Haematoxylinlös.	2	farblos zu rosa	2 „	2—3 Tr. (violettrot)	10—12 Tr. (violettrot)
Campecheholztinkt.	5	gelblich zu rosa	2 „	5 Tr. (violettrot)	15—16 Tr. (violettrot) geht stark zurück
Cochenilletinkt.	3	gelb zu violettrot	2 „	2 Tr.	2 Tr.
Curcumatinkt.	1	gelb zu bräunlich	unbestimmbar	Braunfärbung geht so schnell zurück, dass ein Endpunkt nicht festzustellen	
Fluoresceïnlösung	1	zur Fluorescenz	sehr wenig empfindlich; wegen Gelbfärbung ist das Auftreten der Fluorescenz nicht mit Sicherheit festzustellen.	1 Tr. saure Lösung farblos	1 Tr. saure Lösung farblos
Jodeosinlös.	1		Sehr wenig empfindlich		
Galleïnlös.	3	fast farblos zu rosa	wenig empfindlich	2—3 Tr. (blau nicht zu erhalten)	1—2 Tr. (blau nicht zu erhalten)
Luteollös.	10	farblos zu deutlich gelb	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.
Phenacetolinlös.	5	schmutzig-gelb zu rosa	2—3 „	1—2 „	1—2 „

Indikator	Tropfen	Farbenübergang	10 ccm Wasser	10 ccm 50%ig. Alkohol	10 ccm 96%ig. Alkohol
Phenolphtaleïnlös.	1	farblos zu rosa	3 „	10–12 „	25—30 „ (Färbung sehr unbeständig)
Rosolsäurelös.	1	gelblich zu rosa	3 „	4—5 „	20—25 Tr.
		b) mit $^1/_{10}$-Normallösungen			
Congorotlös.	1	gelbrot zu hellviolett	1 Tr.	15—18 Tr.	sehr wenig empfindlich
Dimethylamidoazobenzollös.	2	citronengelb zu rosa	1—2 „	8—10 „	sehr wenig empfindlich
Methylorangelös.	1	orangegelb bezw. gelb zu rötlich	1—2 „	8—10 „	sehr wenig empfindlich
Poirrier's Blau-Lös.	1	blau zu rot	mehr als 1 ccm	wird durch 1 Tr. $^1/_{10}$ N.-Kalilauge rot, diese Farbe geht aber wieder nach blau zurück	
Tropaeolinlös.	2	gelb zu rötlich	20—25 Tr.	ganz unempfindlich	

Bei den meisten Indikatoren wirkt der Alkohol schädlich. Als gleich empfindlich in Wasser und Alkohol erweisen sich Cochenille und Luteol, und von günstigem Einfluss ist Alkohol bei Lackmoïd, Phenacetolin, ganz besonders aber bei Fluoresceïn und Galleïn. Während letztere beiden in wässrigen Flüssigkeiten ohne weiteres für Titrationen mit $^1/_{100}$ Normallösungen nicht zu gebrauchen sind, zeigen sie in spirituösen eine ausserordentliche Schärfe. Von Fluoresceïnlösung darf man nicht mehr nehmen, als einige Tropfen auf 10 ccm Alkohol; dieser ist dann farblos (durch grössere Mengen wird er gelb gefärbt), und die schon durch 1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Kalilauge hervorgerufene Fluorescenz lässt sich in engen, hohen Glaszylindern (Reagensgläsern) besonders gut beobachten.

Die Gelbfärbung, welche in alkalischem Alkohol durch Luteol hervorgerufen wird, erscheint intensiver, als in eben solchem Wasser[1]). Schöner und reiner, als in Wasser, ist die Farbe von Lackmoïd in Alkohol; ebenso ist sie haltbarer.

---

[1]) Dass Luteollösungen auch durch starke Säuren, z. B. Acid. sulfuric. dil., gelb gefärbt werden, kommt beim Titrieren praktisch nicht in Betracht; ähnliches Verhalten zeigen Campeche- und Fernambukholztinktur, welche durch solche Säuren gerötet werden.

Phenolphtaleïn ist in spirituösen Flüssigkeiten für Titrationen mit $^1/_{100}$ und selbst $^1/_{10}$ Normallösungen nicht zu gebrauchen; es zeigt übrigens nach dem Alkalisieren in Alkohol einen ganz andern Ton, als in Wasser; in letzterem erscheint es rot; in ersterem violett.

Eine ganz eigentümliche Erscheinung kann man beobachten, wenn man alkoholische Lösungen von Poirriers Blau mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge versetzt. Die Blaufärbung, welche schöner und reiner als in Wasser ist, geht durch 1 Tropfen der Lauge in ein reines Rot über; alsbald bilden sich jedoch an der Oberfläche der Flüssigkeit blaue Wolken, und bei Umrühren wird die ganze Flüssigkeit wieder blau. Dasselbe Phänomen lässt sich mehrmals nach einander hervorrufen; es beruht auf einen Oxydationsprozess; denn eine durch nicht gar zu grossen Ueberschuss an Lauge gerötete, spirituöse Lösung dieses Farbstoffes wird durch eingeleiteten Sauerstoff sofort gebläut. Hierdurch erklärt sich, dass man, wie G. Lunge[1]) fand, beim Titrieren mit Poirriers Blau für 10 ccm N.-Lauge nur 9,5 ccm N.-Säure braucht. Als Indikator ist diese Substanz wertlos.

Wenn es sich um Titration von Alkaloiden in spirituöser Lösung handelt, so können nur Luteol, Fluoresceïn, Galleïn, Phenacetolin, Cochenille und Lackmoïd in Betracht kommen.

Von verschiedenen Forschern ist auch die direkte Titration der aus Pflanzenstoffen erhaltenen Lösungen der Alkaloide in Aether, Chloroform oder Petroläther angewendet worden. Es war deshalb festzustellen, wie sich die Indikatoren bei Gegenwart dieser Flüssigkeiten verhalten. Von Jodeosin ist durch Mylius und Förster[2]) bekannt, dass es in ätherischer Lösung hoch empfindlich ist, während es sonst, in Wasser oder Alkohol, die entgegengesetzte Eigenschaft zeigt.

Die betr. Versuche wurden in 4 gleich weiten Reagensgläsern neben einander vorgenommen. In diesen wurden 10 ccm neutralen Wassers mit der angegebenen Menge Indikatorflüssigkeit gemischt und in 3 derselben je 5 ccm Aether, Chloroform und Petroläther gegeben. Nach Zusatz von Säure bezw. Lauge wurden die Gläser mit einem Kork geschlossen und der Inhalt durchgeschwenkt bezw. geschüttelt.

Wie in den andern Tabellen, so geben auch hier die Tropfenzahlen an, wieviel der titrierten Lösungen, auf einmal zugesetzt, zum Hervorrufen des eine Minute lang bleibenden Farbenumschlags nötig waren.

---

1) Chem. Ges. Ber. 1885, S. 3290.
2) Chem Ges. Ber. 1891, S. 1482.

Tab. III.

Einfluss von Aether, Chloroform und Petroläther auf die Empfindlichkeit der Indikatoren (in je 10 ccm Wasser).

Indikator	Tropfen	In Wasser ohne Zusatz	Mit Aether	Mit Chloroform	Mit Petroläther
		a) mit $^{1}/_{100}$-Normallösungen			
Azolitminlös.	4	violett zu rot oder blau 2—3 Tr. rot zu blau od. umgekehrt 4—5 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr. ohne Einfluss 4—5 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr. ohne Einfluss 4—5 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr. ohne Einfluss 4—5 Tr.
Lackmustinkt.	4	violett zu rot oder blau 2—3 Tr. rot zu blau od. umgekehrt 4—5 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr. ohne Einfluss 4—5 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr. 4—5 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr. 4—5 Tr.
Lackmoïdlös.	3	violett zu rot oder blau 4—5 Tr. rot zu blau od. umgekehrt 8—10 Tr.	4-5 Tr. 8-10 Tr. } Der rote Farbstoff geht in den Aether über, wässer. Flüssigkeit entfärbt.	ohne Einfluss 4—5 Tr. Chloroform nicht gefärbt ohne Einfluss 8—10 Tr.	ohne Einfluss 4—5 Tr. Petroläther nicht gefärbt ohne Einfluss 8—10 Tr.
Brasilinlös.	2	farblos zu rosa 2—3 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr.
Fernambukholztinkt.	3	gelblich zu rosa 1—2 Tr.	ohne Einfluss 1—2 Tr.	ohne Einfluss 1—2 Tr.	ohne Einfluss 1—2 Tr.
Haematoxylinlös.	2	farblos zu rosa 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.
Campecheholztinkt.	5	gelblich zu rosa 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.
Cochenilletinkt.	3	gelb zu violettrot 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.	ohne Einfluss 2 Tr.
Curcumatinkt.	1	gelb zu bräunlich. Uebergang wenig charakteristisch, Farbe geht schnell zurück	noch weniger empfindlich; der Farbstoff geht in den Aether mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz über	noch weniger empfindlich; der Farbstoff geht in das Chloroform mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz über	ohne Einfluss
Fluoresceïnlös.	1	wenig empfindlich; Auftreten der Fluorescenz mit Sicherheit nicht festzustellen, da das Wasser gelb gefärbt.	sehr empfindlich! Aether u. Wasser farblos, letzteres durch 1 Tr. $^{1}/_{100}$-N.-Kalilauge stark fluorescierend	fast so empfindlich, wie mit Aether. Zum Hervorrufen der Fluorescenz 2—3 Tr. $^{1}/_{100}$-N.-Kalilauge u. stark. Schütteln nötig	ebenso wenig empfindlich, wie in Wasser für sich

Indikator	Tropfen	In Wasser ohne Zusatz	Mit Aether	Mit Chloroform	Mit Petroläther
Jodeosinlös.	1	wenig empfindlich	sehr empfindlich! Aether u. Wasser farblos, letzteres durch 1 Tr. $^1/_{100}$-N.-Kalilauge rosa	fast so empfindlich, wie mit Aether. Zum Hervorrufen der Rosafärb. 2—3 Tr. $^1/_{100}$-N.-Kalilauge u. stark. Schütteln nötig	ebenso wenig empfindlich, wie in reinem Wasser
Galleïnlös.	3	wenig empfindlich	sehr empfindlich! Aether u. Wasser farblos, letzteres durch 1 Tr. $^1/_{100}$-N.-Kalilauge rosa	zum Hervorrufen der Rosafärbung sind 4—5 Tr. $^1/_{100}$-N.-Kalilauge u. stark. Schütteln erforderlich	gelblich zu rosa 4—5 Tr. $^1/_{100}$-N.-Kalilauge
Luteollös.	10	farblos zu deutlich gelb 1 Tr.	weniger empfindlich 7—8 Tr.	bei starkem Schütteln sehr wenig empfindlich	ohne Einfluss 1 Tr.
Phenacetolinlös.	5	schmutzig-gelb zu rosa 2—3 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr.	ohne Einfluss 2—3 Tr.
Phenolphtaleïnlös.	1	farblos zu rosa 3 Tr.	Aether und Chloroform beeinträchtigen die Empfindlichkeit wesentlich		ohne Einfluss 3 Tr.
Rosolsäurelös.	1	gelb zu rosa 3 Tr.	geht aus saurer Lösung mit gelber Farbe in Aether über, welcher durch überschüssiges Alkali wieder entfärbt wird. Wirkt störend	geht aus saurer Lösung mit gelber Farbe in Chloroform über, welches durch überschüssiges Alkali wieder entfärbt wird. Wirkt störend	ohne Einfluss 3 Tr.
		b) mit $^1/_{10}$-Normallösungen			
Congorotlös.	1	gelbrot zu hellviolett 1 Tr.	weniger empfindlich 3 Tr.	ohne Einfluss 1 Tr.	ohne Einfluss 1 Tr.
Dimethylamidoazobenzollös.	2	zitronengelb zu rötlich 1—2 Tr.	Aether, Chloroform und Petroläther lösen den Farbstoff mit gelber Farbe. Selbst grosse Mengen Säure vermögen keine Rotfärbung hervorzurufen. Ganz unempfindlich		
Methylorangelös.	1	orangegelb zu rötlich 1—2 Tr.	ohne Einfluss 1—2 Tr.	ohne Einfluss 1—2 Tr.	ohne Einfluss 1—2 Tr.
Poirrier's Blau-Lös.	1	blau zu rot mehr als 1 ccm	empfindlicher, 5 Tr.	ohne Einfluss mehr als 1 ccm	ohne Einfluss mehr als 1 ccm
Tropaeolinlös.	2	gelb zu rötlich 20—25 Tr.	noch weniger empfindlich	ohne Einfluss 20—25 Tr.	ohne Einfluss 20—25 Tr.

Petroläther ist im Allgemeinen ohne Einfluss; nur bei Galleïn nützt und bei Dimethylamidoazobenzol stört er. Aehnlich verhält sich Chloroform, welches die Empfindlichkeit von Luteol, Phenolphtaleïn, Rosolsäure und Dimethylamidoazobenzol beeinträchtigt, bei Fluoresceïn, Jodeosin und Galleïn jedoch vorteilhaft wirkt. Die Gegenwart von Aether ist zu vermeiden, wenn man mit Luteol, Phenolphtaleïn, Rosolsäure, Congorot, Dimethylamidoazobenzol oder Tropaeolin titriert; bei Poirrier's Blau ist eine günstige Wirkung des Aethers zu bemerken, und bei Fluoresceïn, Jodeosin und Galleïn lässt sich durch Aetherzusatz eine aussergewöhnliche Empfindlichkeit erreichen. Die letzteren drei Substanzen zeigen sich bei dieser Anwendungsweise völlig ebenbürtig[1]). Bei Fluoresceïn ist sanftes Durchschwenken der Flüssigkeiten vorteilhafter, als starkes Schütteln.

Bemerkenswert erscheint das Verhalten des Lackmoïds gegenüber Aether. Aus einer alkalischen Lackmoïdlösung nimmt letzterer nichts auf und bleibt farblos; nach dem Ansäuern aber geht der Farbstoff mit roter Farbe in den Aether über, während die wässerige Flüssigkeit entfärbt wird. Hierauf hat bereits Schaerges[2]) aufmerksam gemacht. Leider ist die Färbung des Aethers nicht intensiv genug, um beim Titrieren von Nutzen zu sein.

Noch auffallender ist die Erscheinung, welche das Dimethylamidoazobenzol in Gegenwart von Aether, Chloroform und Petroläther zeigt. Von diesen wird der Farbstoff mit gelber Farbe aufgenommen, ganz gleich, ob die Lösung alkalisch oder sauer ist. Selbst durch Säurezusatz stark rot gefärbte, wässrige Lösungen dieses Körpers lassen sich durch Schütteln mit Aether etc. entfärben. Dass hier eine wenig beständige Verbindung vorliegt, welche schon durch so indifferente Flüssigkeiten, wie Aether oder Petroläther zerlegt wird, erscheint mir weniger wahrscheinlich, als dass es eine Eigentümlichkeit des Dimethylamidoazobenzols ist, sich in Säure mit roter Farbe zu lösen, ohne eine Verbindung mit ihnen einzugehen.

Aus Tab. I war zu ersehen, dass die Menge des Indikators vielfach von Einfluss auf die Genauigkeit der Titration ist. Je mehr Indikator man anwendet, um so mehr ist im allgemeinen von Säure oder Alkali zum Hervorrufen des Farbenumschlags erforderlich. Da man nun für grössere Mengen Flüssigkeit zur Erzielung einer genügenden Färbung mehr Indikator braucht, als für kleinere Quantitäten,

[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Kondensationsprodukte von Phthalsäureanhydrid mit substituierten Phenolen ebenso gute oder noch bessere Indikatoren liefern. Diesbezügl. Untersuchungen scheinen wünschenswert.

[2]) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1891, S. 99, durch Apothek.-Ztg. Repert 1891, S. 119.

so wird es schon aus diesem Grunde nicht gleichgültig sein, wieviel Flüssigkeit man zu den Titrationen verwendet. Viele Forscher, mit Schweissinger und Sarnow[1]) an der Spitze (2—3 ccm), schränken bei Alkaloidtitrationen die Flüssigkeitsmenge möglichst ein; andere legen hierauf weniger Wert, und Seeliger[2]) fand es beim Titrieren von Chinaalkaloiden für nötig, die Alkaloidlösung mit Wasser bis auf 500 ccm zu verdünnen.

Es erschien nun nicht unwahrscheinlich, dass schon die Menge der Flüssigkeit, und zwar speziell des Wassers, für sich das Resultat der Titration zu beeinflussen im Stande wäre. Um hierüber Aufschluss zu erhalten wurden neben einander 10 ccm und 100 ccm neutralen Wassers mit gleichviel Indikatorflüssigkeit, nämlich der mittleren von den 3 in Tab I angegebenen Mengen, versetzt, und dann wurde festgestellt, wieviel $^1/_{100}$ bezw. $^1/_{10}$ Normalsäure oder -alkali zum Hervorbringen eines 1 Minute bleibenden Farbenumschlags nötig waren. Bei Fluoresceïn, Galleïn und Jodeosin nahm ich die Versuche in Glaszylindern vor und überschichtete die wässrige Flüssigkeit mit einer entsprechenden Menge Aether.

Tab. IV.

Einfluss der Wassermenge auf die Empfindlichkeit der Indikatoren.

Indikator	Tropfen	Farbenübergang	in 10 ccm Wasser	in 100 ccm Wasser
		a) mit $^1/_{100}$-Normallösungen.		
Azolitminlös.	20	rot zu blau	10—12 Tr.	ca. 50 Tr.
Lackmustinkt.	20	rot zu blau	10—12 „	ca. 50 „
Lackmoïdlös.	15	rot zu blau	14—16 „	ca. 50 „
Brasilinlös.	10	farblos zu rosa	2—3 „	20—25 „
Fernambukholztinkt.	15	gelb zu rosa	3—4 „	25—30 „
Haematoxylinlös.	10	farblos zu rot	2—3 „	20—25 „
Campecheholztinkt.	25	gelb zu rot	3—4 „	ca. 30 „
Cochenilletinkt.	15	gelb zu violettrot	7—8 „	ca. 30 „
Fluoresceïnlös.	5	mit Aether: zur Fluorescenz	1 „	4—5 „
Jodeosinlös.	5	mit Aether: farblos zu rosa	1 „	4—5 „
Galleïnlös.	15	mit Aether: farblos zu rosa	1 „	4—5 „

1) Pharm. Zentralhalle 1890, S. 775.
2) Pharm. Zentralhalle 1894, S. 42.

Indikator	Tropfen	Farbenübergang	in 10 ccm Wasser	in 100 ccm Wasser
Luteollös.	50	farblos zu gelb	1—2 „	3—4 „
Phenacetolinlös.	25	gelbbraun zu schmutzig-rot	6 - 7 „	ca. 30 „
Phenolphtaleïnlös.	5	farblos zu rötlich	3 „	12—15 „
Rosolsäurelös.	5	gelbrot zu rot	5—6 „	20—25 „
		b) mit $^1/_{10}$-Normallösungen.		
Congorotlös.	5	gelbrot zu blau } bis durch einfallend. Tropfen die Farbe nicht mehr verändert wird.	5—6 Tr.	ca. 20 Tr.
Dimethylamidoazobenzollös.	10	citronengelb zu rot	6—8 „	20—25 „
Methylorangelös.	5	orangegelb zu rot	4—5 „	15—20 „

Mit Vermehrung der Wassermenge sinkt die Empfindlichkeit der Indikatoren. Bei Fluoresceïn, Jodeosin und Galleïn erhält man zwar beim Schütteln mit Aether durch 1—2 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Kalilauge in 100 ccm Wasser eine ganz schwache Fluorescenz bezw. Rotfärbung; um dieselbe aber auf die gleiche Intensität zu bringen, wie sie durch 1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Kalilauge in 10 ccm Wasser hervorgerufen wird, sind 4—5 Tropfen der Lauge erforderlich.

Ganz auffallend ist das schnelle Zurückgehen der Farben bei Verwendung von 100 ccm Wasser, namentlich bei Azolitmin, Lackmus, Hämatoxylin, Brasilin, Phenolphtaleïn und anderen; es bedarf eines wesentlichen Ueberschusses an Säure oder Lauge, um die erhaltene Färbung auf einige Zeit zu fixieren. Nach F. Glaser [1]) kommt der Einfluss der Kohlensäure hierbei nicht in Betracht, sondern es liegt ein hydrolytischer Prozess vor; dies lässt sich daraus schliessen, dass z. B. die Entfärbung einer schwach alkalischen, geröteten Phenolphtaleïnlösung eben so schnell und gleichmässig, wie sonst, vor sich geht, wenn man jegliche Kohlensäure ausschliesst, dass ferner das Erblassen nicht allmählich von der Oberfläche aus, sondern gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit von statten geht.

Wenn es auf Erzielung möglichst genauer Resultate ankommt, und dies ist bei Alkaloidtitrationen ganz besonders der Fall, so muss man die Flüssigkeitsmenge thunlichst einschränken.

Das Verhalten des Phenacetolins gegenüber Alkalilösungen von verschiedener Konzentration ist recht beachtenswert. P. Degener,

1) Zeitschrift f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1899, S. 61.

der Entdecker dieses Körpers, stellte fest, dass er sich in Aetzalkalien mit blassgelber Farbe löst und mit kohlensauren Alkalien sattrote Verbindungen eingeht, was derselbe darauf zurückführt, dass das Phenacetolin eine Säure ist, welche vermutlich neben einer Karboxyl- noch die Hydroxylgruppe des Phenols enthält, so dass es mit Aetzalkalien basische, mit kohlensauren Alkalien dagegen neutrale Salze zu bilden vermag. Diese Eigentümlichkeit gab Degener Veranlassung, das Phenacetolin zum Titrieren von Aetz- neben kohlensauren Alkalien unter Verwendung von Normalsäure zu empfehlen. Nun aber fand ich, dass in stark verdünnten Aetzlaugen durch diesen Indikator genau so eine Rotfärbung entsteht, wie in konzentrierten oder verdünnten Alkalikarbonatlösungen. $^1/_{10}$ normale Natronlauge wird durch Phenacetolin noch gelb, $^1/_{100}$ normale missfarbig, schmutzig gelb mit einem Stich ins rötliche, $^1/_{1000}$ normale aber wird rot gefärbt. Ganz ähnlich verhalten sich stark verdünnte Lösungen von Natriumhydrat in Alkohol. Andererseits tritt in Aetzlaugen, welche durch Phenacetolin gelb gefärbt sind, beim Verdünnen mit Wasser keine Rötung ein. Es scheint hiernach, dass die Alkalilösung eine gewisse Konzentration haben muss, damit sich das basische Salz bilde, dass dieses aber, wenn einmal entstanden, beständig ist und durch Wasser nicht zersetzt wird. — Für die Titration von Alkaloiden ist jedenfalls das Phenacetolin nur dann brauchbar, wenn selbst konzentrierte Lösungen jener auf diesen Indikator so einwirken, wie sehr stark verdünnte Aetzalkalien bezw. Alkalikarbonate, nämlich Rotfärbung hervorrufen.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über den Einfluss der Temperatur. Schon Dunn[1]) hat die Erfahrung gemacht, dass die Empfindlichkeit mancher Indikatoren in der Siedehitze geringer ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Dies fiel ihm ganz besonders beim Phenolphtaleïn auf; auch die Empfindlichkeit von Cochenille wurde durch Erwärmen der Flüssigkeit verringert.

Von Methylorange ist ferner durch Lunge[2]) bekannt, dass es nur in kalten Flüssigkeiten richtige, in warmen fehlerhafte Resultate giebt.

Dass Lackmus bei gewöhnlicher Temperatur empfindlicher ist, als bei hoher, hat B. Reinitzer[3]) nachgewiesen; die Empfindlichkeit

---

1) Pharm. Journ. and Transact. VIII (1878) S. 1030, durch Hager, Handb. der pharm. Praxis III, S. 1236.

2) Pharm. Zeitung 1887, S. 739.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 550.

nimmt in dem Mafse ab, wie man erhitzt, und bei 100° sind z. B. 5 Tropfen einer $^1/_{10}$ N.-Lösung erforderlich, um dieselbe Farbenwandlung zu bewirken, für die sonst 2 Tropfen genügen. Phenolphtaleïn zeigt sich nach R. bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr dreimal so empfindlich, wie in der Nähe von 100°, und wenn derselbe bei Verwendung von Methylorange in kalter Flüssigkeit 0,48 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure brauchte, so waren in der nahe auf 100° erhitzten Flüssigkeit nicht weniger als 2 ccm davon für den gleichen Uebergang erforderlich.

Wie es scheint, gilt dieses eigentümliche Verhalten, bei höherer Temperatur weniger empfindlich zu sein, als sonst, für alle Indikatoren (Reinitzer, l. c.) Man soll deswegen, wenn möglich, bei gewöhnlicher Temperatur titrieren. Tritt etwa bei Bestimmung von Alkaloiden der Fall ein, dass, um sie in Lösung zu bringen, die Anwendung von Wärme nicht zu umgehen ist, so wird man zweckmässiger Weise mit dem Titrieren nicht beginnen, bevor sich die Lösung genügend abgekühlt hat.

Werfen wir einen Blick zurück und fassen wir die gewonnenen Resultate kurz zusammen, so ist zur Erzielung einer möglichst grossen Genauigkeit beim Titrieren notwendig, dass man 1. nicht mehr Indikator verwendet, als eben erforderlich ist, 2. die zum Lösen der zu titrierenden Substanzen gebrauchten Flüssigkeiten auf ein thunlichst geringes Mafs beschränkt und 3. bei gewöhnlicher Temperatur titriert.

Als die zweckmässigste Art der Anwendung hat sich bei den Indikatoren die folgende ergeben:

Jodeosin: in Wasser mit Aether überschichtet.
Fluoresceïn: }
Galleïn: } in Wasser mit Aether überschichtet oder in Alkohol.
Luteol: in Wasser oder Alkohol (Aether und Chloroform zu vermeiden).
Phenacetolin: in Alkohol, fast ebenso in Wasser.
Lackmoïd: in Alkohol, weniger gut in Wasser mit oder ohne Aetherzusatz
Cochenille: in Wasser oder Alkohol.
Fernambukholztinktur: }
Campecheholztinktur: }
Haematoxylin: }
Brasilin: } in Wasser.
Azolitmin: }
Lackmustinktur; }
Phenolphtaleïn: in Wasser (Aether und Chloroform zu vermeiden).
Rosolsäure: in Wasser (Aether und Chloroform zu vermeiden).
Congorot: in Wasser (Aether zu vermeiden).
Methylorange: in Wasser.

Dimethylamidoazobenzol: in Wasser (Aether, Chloroform und Petroläther zu vermeiden).

Tropaeolin: in Wasser.

Curcumatinctur: }
Poirrier's Blau: } unbrauchbar.

Die Reihenfolge entspricht dem Grade von Empfindlichkeit, welchen die betr. Indikatoren bei der bezeichneten Anwendungsart zeigen.

(Fortsetzung folgt.)

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung.

Von C. Kippenberger.

(Eingegangen den 1. I. 1900.)

Die Einwirkung wässeriger jodkaliumhaltiger Jodlösungen auf Alkaloidsalze ist vor 5 Jahren der Gegenstand eingehender Studien von mir gewesen und ich würde keine Veranlassung haben, diese Studien nochmals aufzunehmen, wenn mich hierzu nicht eine unter obigem Titel erchienene Arbeit von M. Scholtz-Breslau[1]) bewogen hätte. Herr Scholtz hat sich veranlasst gesehen, meine Arbeiten nachzuprüfen, und will dabei Resultate erhalten haben, die von den meinigen sehr verschieden sind. Da ich nun keinerlei Veranlassung hatte, an der Richtigkeit meiner analytischen Daten zu zweifeln — wie ich dieses auch in der ersten meiner beiden in der Zeitschrift für analytische Chemie erschienenen Erwiderungen[2]) angedeutet habe — so habe ich meine Untersuchungen zunächst noch auf zwei weitere, damals nicht benutzte Alkaloide ausgedehnt, um die bei den früheren Arbeiten gegebenen Theorien zu stützen;[3]) es erledigt sich sodann der eine der Scholtz'schen Einwände mit Hinweis auf meine Originalarbeit von selbst, während eine Anzahl andere Versuche von mir nachgeprüft und deren Resultate durch eingehendere Untersuchungen nach anderer Richtung, wie durch analoge Prüfung eines anderen Alkaloids, ergänzt, bezügl. gestützt wurden.

Ich untersuchte zunächst Koffein und Akonitin. Es traten folgende Lösungen in Wirkung:

Thiosulfatlösung: 24,8 ccm entsprachen 25 ccm $^1/_{20}$-N.-$K_2Cr_2O_7$-lösung unter Prüfung in der üblichen Weise; mithin 25 ccm = 25,2 ccm $^1/_{20}$-N.-Thiosulfat.

---

1) Arch. d. Pharm. 1899, pag. 71—80.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899. pag. 230—236 u. 280—287.

3) Ztschr. f. analyt. Chemie 1896, pag. 10—27 und pag. 422—466.

Jodlösung I (aus KJ, J und H_2O bereitet):

a) 25 ccm = 24,4 Thiosulfatlösung, mithin = 24,5 $^1/_{20}$-N.-J.

b) 25 ccm mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ behandelt und das freie Jod mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt[4]) = 53,2 ccm Thiosulfat, also = 29,1 ccm $^1/_{20}$-N.-KJ.

Jodlösung II (aus HJ, J und H_2O bereitet, pro Liter ca. 25 ccm HJ vom spez. Gew. 1,7 enthaltend):

a) 25 ccm = 25,6 Thiosulfatlösung, also = 25,8 $^1/_{20}$-N.-J.

b) 25 ccm + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + CHCl_3$ = 80,5 ccm Thiosulfatlösung, also = 55,4 ccm $^1/_{20}$-N.-HJ.

Jodlösung III (aus HJ, J und H_2O bereitet, pro 100 ccm 2,5 HJ (1,7 spez. Gew.) mehr enthaltend, als Jodlösung II):

25 ccm = 25,55 ccm Thiosulfatlösung = 25,8 $^1/_{20}$-N.-J.

Jodlösung IV = $^1/_{20}$-N.-J. mit 12—15 g KJ im Liter.

Jodsilberlösung: 1,0 $AgNO_3$, 10 KJ in Wasser zu 20 ccm.

Salzsäure: 10,88 % HCl enthaltend.

Die zur Klärung der chemischen Reaktionen zunächst durchgeführten Versuche sind der Uebersicht halber tabellarisch, mit Bemerkungen versehen, wiedergegeben[5]).

	10 ccm der Alkaloidlösung versetzt mit	Uebergossen mit Jodlösung I ccm	Nach .. Min. filtriert; es entsprachen .. ccm Filtrat obiger Thiosulfatlösung ccm	Folgl. waren zur Bildung der Jodverbindung in Wirkung getreten $^1/_{20}$-N.-Jodlösung ccm	Bemerkungen
Koffein 2,0 g $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ + 9,5 ccm $^1/_{10}$-N.-HCl + Wasser — 200 ccm	1. a) 4,2 ccm $^1/_{10}$-N.-HCl (= Neutralsalz) $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl$	40	1 Stunde: 27,1 = 5,9	72,4	Die Abscheidung vollzog sich langsam. Der Jodwert liegt zufällig nahe bei **3 Jod**, da 28,3 ccm $^1/_{20}$-N.-J = 3 Aequiv. J für 1 Mol. $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl$ entsprechen, währ. 2 Aequiv. Jod 18,85 ccm $^1/_{20}$-N.-J beansprucht haben würden.
	b) do.	40	27,1 = 6,0	27,2	
	2. 9,1 ccm $^1/_{10}$-N.-HCl (Salz der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot 2HCl$)	40	Abschdg. sehr langsam; nach 1½ Std.: 29,6 = 3,75 nach 2 Std.: 29,6 = 3,95	Mittel: 31,4	Zunächst entsteht fortwährend eine in der Flüssigkeit verteilt erscheinende, staubförmige Abscheidung. Die restierende Flüssigkeit ist sehr koffeinhaltig.

[4]) Siehe hierzu Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, pag. 12 u. 669.

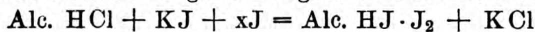
[5]) Ueber diese Versuche und die daraus zu ziehenden Schlüsse berichte ich an dieser Stelle nur das für die vorliegenden Darlegungen wichtige; zugleich soll damit dem Leser dieser Zeitschrift gezeigt werden, welcher Art meine früheren Versuchsreihen waren.

	10 ccm der Alkaloidlösung versetzt mit	Uebergossen mit Jodlösung I ccm	Nach .. Min. filtriert; es entsprachen .. ccm Filtrat obiger Thiosulfatlösung ccm	Folgl. waren zur Bildung der Jodverbindung in Wirkung getreten $^1/_{20}$-N.-Jodlösung ccm	Bemerkungen
Koffein 2,0 g $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ + 9,5 ccm $^1/_{10}$-N.-HCl + Wasser — 200 ccm	3. 10 ccm HCl	40	3 Min.: 30,0 = 1,4 30 Min.: 30,0 = 1,3	36,4 36,6	Die Abscheidung vollzieht sich rasch; entgegengesetzt wie Versuch 2. Die restierende Flüssigkeit enthält wenig Koffein.
	4. 10 ccm HCl 3,0 KJ	40	24 Std.: 30,0 = 3,45	32,2	Beim Zugeben der Jodlösung begann erst nach Zusatz von 3,5 ccm Jodlösung ein Niederschlag zu entstehen; derselbe war nicht staubig, sondern wurde alsbald krystallinisch. Restierende Flüssigkeit sehr koffeinhaltig.
	5. 10 ccm $^1/_{10}$-N.-HCl (wenig mehr, als der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot 2\,HCl$ entspricht) + 3,0 KJ	40	24 Std.: 30,0 = 8,05	23,0	Nach dem Zusatz der gesamten Jodlösung entstand zunächst keinerlei Abscheidung; nach 2 Minuten begann eine Trübung zu entstehen, welche alsbald zu krystallinischer Abscheidung führte. Restierende Flüssigkeit sehr koffeinhaltig.
Akonitin 1,0 $C_{34}H_{47}NO_{11}$ + 15,7 $^1/_{10}$-N.-HCl + Wasser — 100 ccm	6. (= Neutralsalz) $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HCl$	10	3 Min.: 10,0 = 0,2	9,4	Filtrat frei von Akonitin! Der Jodwert stimmt zufällig sozusagen genau mit dem Verbrauche von 3 Aequiv. Jod für 1 Mol. Akonitinsalz überein; derselbe beträgt nämlich 9,3 ccm $^1/_{20}$-N.-Jod, während der Verbrauch von 2 Aequiv. Jod 6,3 ccm $^1/_{20}$-N.-Jod gleichkommt.
	7. 5 ccm HCl	10	2 Min.: 12,5 = 0,25	9,3	Restierende Flüssigkeit akonitinfrei!

	10 ccm der Alkaloidlösung versetzt mit	Uebergossen mit Jodlösung I ccm	Nach .. Min. filtriert; es entsprachen .. ccm Filtrat obiger Thiosulfatlösung ccm	Folgl. waren zur Bildung der Jodverbindung in Wirkung getreten $^1/_{20}$-N.-Jodlösung ccm	Bemerkungen
Akonitin 1,0 $C_{84}H_{47}NO_{11}$ + 15,7 $^1/_{10}$-N.-HCl + Wasser — 100 ccm	8. (= Neutralsalz) $C_{84}H_{47}NO_{11} \cdot HCl$	20	Nach 96 Std.: 15,0 = 2,25	15,1	Die Abscheidung vollzog sich sehr langsam; erst nach 4×24 Stunden konnte zur Filtration geschritten werden. Die restierende Flüssigkeit enthielt eine geringe Spur Akonitin.
	9. 5 ccm HCl	20	1 Min.: 17,5 = 2,6	14,4	
	10. (= Neutralsalz)+2,0 KJ, welches der Jodlösung vorher zugesetzt war	10	5 Min.: 10,0 = 1,0 10,0 = 0,95	7,25	25 ccm der benutzten Jodlösung entsprachen 22,8 Thiosulfatlösung. Restierende Flüssigkeit akonitinfrei.
		Jodlösung II			
Koffein 2,0 der Base + Wasser — 200 ccm	11. (Base) a)	40	15 Min.: 25,0 = 2,5	36,3	Der Niederschlag schon bei Zusatz der ersten Tropfen Jodlös. sich bildend; sich zunächst in staubig. Form zu erkennen gebend.
	b)	40	20 Min.: 25,0 = 2,35	36,6	Hier wurde umgekehrt verfahren: Koffeinlösung zur Jodlösung gegeben.
	12. 2,5 ccm HCl	40	3 Min.: 26,25 = 2,15	37,0	Die Abscheidung vollzieht sich viel schneller als in Versuch 11. Restierende Flüssigkeit wenig koffeinhaltig.
	13. 5 ccm HCl	40	27,5 = 1,95	37,4	do.

	10 ccm der Alkaloidlösung versetzt mit	Uebergossen mit Jodlösung II ccm	Nach .. Min. filtriert; es entsprachen .. ccm Filtrat obiger Thiosulfatlösung ccm	Folgl. waren zur Bildung der Jodverbindung in Wirkung getreten $^1/_{20}$-N.-Jodlösung ccm	Bemerkungen
Koffein (2,0 der Base + Wasser — 200 ccm)	14. 2,5 ccm HCl	60	36,25 = 10,85	39,9	Restierende Flüssigkeit etwa den 4. Teil Koffein enthaltend als in Versuch 12 und 13.
	15. 30 ccm H_2O	40	24 Std.: 40,0 = 3,2 48 Std.: 40,0 = 3,25	34,8 34,7	Sehr langsam sich klärend; die restierende Flüssigkeit enthält reichlich Koffein
Akonitin (wie oben)	16. (= Neutralsalz) $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HCl$	8	3 Min.: 9,0 = 0,1	8,1	Restierende Flüssigkeit nicht zu beachtende Spur Akonitin enthaltend.
Koffein (wie oben)		Jodlösung III			
	17. (= Base) a)	40	15 Min. 25,0 = 2,85	35,6	Restierende Flüssigkeit enthält reichlich Koffein.
	b)	40	25,0 = 2,85	35,6	
Akonitin (wie oben)	18. (= Neutralsalz)	8,0	5 Min.: 9,0 = 0,3	7,7	Restierende Flüssigkeit nicht zu beachtende Spur Akonitin enthaltend.

Die Versuche 1, 2, 8, 11 und 15, den Versuchen 3, 9, 12 und 13 gegenübergestellt, lassen die überaus langsame Bildung der Jodverbindung deutlich ersehen, solange nicht grössere Mengen an Mineralsäure in der Flüssigkeit zugegen sind. Aus meinen früheren experimentell sehr umfangreichen Untersuchungen ergab sich nun, dass die Reaktion nicht nach der allgemein angenommenen Gleichung:



$$\text{Alc. HCl} + \text{KJ} + \text{xJ} = \text{Alc. HJ} \cdot \text{J}_2 + \text{KCl}$$

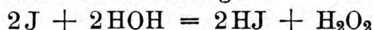
erfolge, sondern dass schon zur Bildung von Alc. HJ teilweise das freie Jod der im Ueberschusse zugegen befindlichen Jodlösung mit in Wirkung trete. Ich erklärte dieses 1. durch die bei vielen Alkaloiden sichtbar nicht stattfindende Umsetzung zwischen Alc. HCl, bezügl.

$(Alc.)_2 H_2SO_4$ und KJ; 2. durch das ausserordentlich energische Bestreben des Jodes, die unlösliche Superjodidverbindung zu bilden, wodurch das Bindungsverhältnis zwischen Alkaloid und Säure überwunden wird und das freie Jod zur Bildung von Alc. HJ — um Alc. $HJ \cdot J_2$ zu bilden — in Wirkung mit eintritt; gleichzeitig muss nebenher HJO oder HJO_3 entstehen, die sich mit dem Jodkalium bezügl. der HJ der Jodlösung unter Zwischenwirkung von HCl oder H_2SO_4 umsetzt. 3. Durch die in der wässerigen Lösung vorhandene teilweise Dissociation des Alkaloidsalzes in Alkaloid und Säure.

Beim Koffein tritt nach Zusatz von Jodlösung zur wässerigen Basenlösung weder Entfärbung noch Abscheidung ein, weil das jodwasserstoffsaure Koffein in der wässrigen Lösung voraussichtlich völlig gespalten ist, mithin auch die HJ dieser Verbindung mit der nach meiner Ansicht gleichzeitig gebildeten HJO in Wirkung tritt, wodurch beständig ein labiler Gleichgewichtszustand vorherrscht, unter dessen Einfluss es nicht zur Abscheidung von Superjodid kommen kann.

Die langsame oder gar nicht stattfinden wollende Umsetzung zwischen salzsaurem oder schwefelsaurem Alkaloid und Jodkalium lässt sich im Reagensrohr unter Benutzung wässriger Lösungen leicht konstatieren. Das Bindungsverhältnis zwischen Alkaloid und HCl oder H_2SO_4 ist eben stärker als das zwischen Alkaloid und HJ und nur wenn das jodwasserstoffsaure Alkaloidsalz sehr schwer löslich ist, kann sich diese Verbindung allmählich in geringer Menge bilden.

Ich hatte nun bei der Einwirkung von Jod auf Alkaloidsalz unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloidsuperjodid als Zwischenstufe die Enstehung von Wasserstoffsuperoxyd angenommen, indem das Jod mit Wasser — unter den angegebenen Bedingungen — nach der Gleichung:



$$2J + 2HOH = 2HJ + H_2O_2$$

in Wirkung tritt. Das Wasserstoffsuperoxyd, unter Zusammentritt von OHjonen gebildet, soll dann nach meinen Angaben sofort oxydierend auf KJ oder HJ einwirken, wodurch bei Gegenwart von Säure freies Jod zurückgebildet wird. Ich habe diese Hypothese jedoch fallen gelassen (Zeitschr. für anal. Chem. 1898, 232), obschon dieselbe an sich nichts Aussergewöhnliches an sich hat. Es beweist dies unter anderem die vor kurzem von Haber und Grünberg[1]) gemachten Angaben, welche die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unter Addition von 2 Hydroxyljonen als einen wichtigen anodischen Prozess ansehen, der sich bei gewissen elektrolytischen Arbeiten kundgiebt.

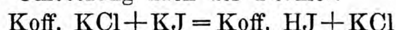
---

1) Chem. Ztrlbl. 1898, II, pag. 1235. Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, pag. 37—47.

Ich wende mich nun wieder zu den Resultaten meiner Versuche:

Haben die Versuche 3, 9, 12 und 13 den Einfluss von HCl veranschaulicht, so zeigen meine in der früheren Arbeit angegebenen Versuche ausserdem auch den von H_2SO_4, HBr und HJ, wobei die so verschiedenartig auftretende Reaktionsgeschwindigkeit sich sehr gut beobachten lässt, weil die Wirkung dieser Säuren eben in der Reaktion mit KJ und HJO oder HJO_3 oder deren Salzen zum Ausdruck kommt. Ohne HCl würde sich die unter dem Einflusse von Jod auf Alkaloidsalz gebildete HJ auch in quantitativ wesentlich erhöhtem Maſse mit der Jodsäure sofort wieder zu Jod umsetzen, wodurch eine wesentliche Verzögerung in der Abscheidung sämtlichen Alkaloides eintritt. Man vergleiche hierzu speziell pag. 441—445 meiner Orginalarbeit[1]).

Die Beispiele 4 und 5 mit Koffein sind nun nicht allein für die KJ-wirkung, sondern auch noch nach anderer Richtung hin höchst interessant. Es gelangten in beiden Versuchen gleiche Mengen an: Koffein, H_2O und KJ, ungleiche Mengen an HCl in Wirkung. In Versuch 5, in welchem nur wenig HCl in Wirkung trat, aber immerhin soviel als der Umsetzung nach der Formel:



Koff. KCl + KJ = Koff. HJ + KCl



oder Koff. 2HCl + 2KJ = Koff. 2HJ + 2KCl

entsprechen würde, vollzog sich die Bildung der Jodverbindung weitaus langsamer als in dem Beispiele, in welchem ein grosser Ueberschuss an HCl zur Geltung kam (Versuch 4); wiederum eine Stütze für die Annahme, dass die Bildung der jodwasserstoffsauren Verbindung teilweise oder hier in diesem Beispiele völlig aus freiem Jod, H_2O und Alkaloidsalz unter dem Bestreben unlösliches Superjodid zu bilden, entsteht und die HCl bei der Nebenwirkung, d. h. bei der Umsetzung von HJO bezgl. HJO_3 mit KJ in Wirkung tritt. In Versuch 5 hemmt das durch Einwirkung von Jod auf Alkaloid bei Wassergegenwart sich bildende Verhältnis von HJ und HJO in ihrem Bestreben, immer wieder freies Jod zu bilden, an der Abscheidung der Koffein-Superjodidverbindung, während in Versuch 4 die vermehrte Menge HCl die Umsetzung der HJO mit KJ der Lösung bewirken lässt, wodurch HJ von Koffein gebunden und direkt zur Superjodidverbindung benutzt wird.

Die Beispiele mit Akonitin unter Berücksichtigung dieser Anschauungen treten in ihren Resultaten wohl deutlich, hier aber deshalb nicht in so sehr grossen Zahlenunterschieden hervor, weil durch das verhältnismässig hohe Molekulargewicht des Akonitins dementsprechend eine den meisten anderen Alkaloiden und Koffein gegenüber niedrig

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896.

erscheinende Jodzahl erhalten werden muss. Aber speziell durch die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart grösserer Mengen Säure charakterisiert sich das Beispiel 9 und 10 gegenüber dem Versuch 8 und 6. Im übrigen vergleiche man die in meiner ersten Arbeit nach dieser Richtung durchgeführten sehr zahlreichen Beispiele[1]). —

In der zweiten und dritten Versuchsreihe habe ich eine Jodlösung, bereitet aus HJ, J und Wasser, auf Koffein und Akonitin einwirken lassen. Auch hier gaben mir die Jodzahlen keine der Theorie der Superjodidverbindung entsprechenden Werte, was nach den von mir in meiner ersten Arbeit gegebenen Erörterungen[2]) nicht anders zu erwarten ist und die Richtigkeit meiner ehemaligen Anschauung speziell durch die Beispiele mit Akonitin (Versuch 16 und 18) völlig stützt. Es wird aber auch hier die Wirkung des freien Jodes zur Bildung der jodwasserstoffsauren Akonitinverbindung — um unlösliches Superjodid zu bilden — nicht ganz aufgehoben, hervorgerufen durch die teilweise Dissociation des Alkaloidsalzes einerseits und durch die Massenwirkung des Jodes andererseits. Wohl aber tritt ein schnellerer Reaktionsverlauf in der Umsetzung der HJO ein, weil diese dann mit der im Ueberschusse vorhandenen HJ reagiert und die HJ andererseits auch freies Jod zu lösen im Stande ist[3]).

Der Versuch 15, in welchem eine mit 30 ccm H_2O verdünnte Koffeinlösung in Wirkung trat, lässt den Einfluss der durch Wasser vermehrten Dissociation des Koffeinsalzes gegenüber Beispiel 11 in der Zeitdauer der Reaktion wiederum so recht deutlich erscheinen (entgegengesetzt der Scholtz'schen Anschauung).

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, pag. 10—27 u. 424—437.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, pag. 443.

3) Es ist möglich, dass sich bei Koffein die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HJ \cdot J_4$ bilde, wie dies von Gomberg angenommen und zu einer quantitativen Bestimmung des Koffeins ausgearbeitet worden ist (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 1896, No. 4). Ich übergehe hier meine Versuche, welche zur Ermittelung der Zusammensetzung des Niederschlages durchgeführt wurden und den bedingungsweisen Wert der Verwendung der Jodlösung zur quantitativen Bestimmung des Koffeins illustrieren, indem ich in Kürze darüber an anderer Stelle referieren werde.

Auch von anderen Alkaloiden sind neben den von mir in den Vordergrund gestellten Verbindungen von mehreren Autoren höhere Perjodide dargestellt und beschrieben worden. Ich möchte hierauf an dieser Stelle ebenso wie dies in meiner Originalarbeit geschehen ist, aufmerksam machen. Auf eine Diskussion, ob neben den Verbindungen der allgemeinen Formel Alc. $HJ \cdot J_2$ und neben freiem Jod bei diesen titrimetrischen Versuchen auch noch eine dieser in Jod und niedere Perjodide leicht zerfallenden Verbindungen entsteht, kann ohne jeweilig getrennte Darstellung dieser Präparate nicht eingegangen werden.

Ich habe ehedem auch Versuche mit anderen Jodsalzen z. B. NH_4J, MgJ_2, BaJ_2, angestellt, um zu ersehen, ob bei diesen infolge eines anderen Dissociationsgrades auch andere Jodzahlen erhalten werden und ob bei Anwendung von BaJ_2 und schwefelsaurem Alkaloid eine Umsetzung zu $BaSO_4$ und damit Alc. HJ leicht stattfinde. Es hat sich aber gezeigt, dass diese letztere Reaktion in der Kälte eine viel zu träge ist, um der Wirkung des freien Jodes vorzubeugen. Meine diesbezüglichen Resultate befinden sich pag. 423—437 d. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, woselbst hierfür 64 Versuche angegeben sind.

Auch der Einfluss von Neutralsalzen ist von mir klargelegt worden; die diesbezüglichen Resultate möge man pag. 449—452 (mit 17 Versuchen) ersehen.

Es erübrigt für mich sodann noch, die Erledigung der ebenfalls von Scholtz ventilierten Frage, wie sich eine wässerige Lösung von Jodsilber in Jodkalium gegenüber Alkaloidsalz verhalte.

In meiner ersten Arbeit habe ich mich wörtlich geäussert[1]):

Es lässt sich nun aus den Ergebnissen der bisherigen Versuche schliessen, dass die glatte Bildung der Superjodidverbindung dann stattfinden wird, wenn vorher die jodwasserstoffsaure Alkaloidverbindung möglichst vollständig gebildet worden ist und ausserdem dann das Jod auf diese in dem Momente des Entstehens derselben einwirkt. Derartige Verhältnisse sind schwer zu schaffen, denn die früheren Versuche lehren, dass auch dann, wenn Massenwirkung der Jodsalze oder sogar der Jodwasserstoffsäure als solche vorliegt und somit scheinbar die besten Versuchsbedingungen zur möglichst vollständigen Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid und im Anschlusse daran zur Entstehung der Superjodidverbindung gegeben sind, dennoch kein glatter Reaktionsverlauf erfolgte.

Ich stellte daher Versuche mit einer Lösung von Jodsilber in wässeriger Jodkaliumflüssigkeit an, hoffend, dass vielleicht hier durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit dem gelösten Jodsilber eine Umsetzung zu Alc. HJ und AgCl stattfinde, wobei das letztere sofort durch KJ der Lösung in AgJ und KCl umgewandelt werde und die direkte Zufuhr von Jod auf das frisch gebildete jodwasserstoffsaure Alkaloid — letzteres quasi im statu nascendi — zur glatten Bildung von Superjodid führe. Der Erfolg musste sich dann in zweifacher Richtung kundgeben; einerseits mussten alsdann ganz andere Zahlen für den Verbrauch von Jod stattfinden als unter analogen Bedingungen ohne Anwendung von AgJ und andererseits musste der Reaktionsverlauf, entgegengesetzt dem bei allen vorhergehenden Versuche, ein momentaner sein. Beides trat in meinen Versuchen in eklatanter Weise ein. Gleichzeitig studierte ich aber auch den Einfluss von

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, pag. 453.

a) viel AgJ-Salzlöung
b) viel überschüssiger Jodlösung

und konstatierte, dass im ersteren Falle Doppelverbindungen abgeschieden wurden und dass im zweiten Falle durch Massenwirkung von Jod die Wirkung des AgJ bis zu einem gewissen Grade illusorisch gemacht wird.

Bei meinen erneuten Versuchen traten in Wirkung:

a) 10 ccm Akonitinlösung (Zusammensetzung wie oben) + 0,2 HCl dil. + 0,13 ccm AgJ-lösung + 7,5 Jodlösung IV.

7,9 ccm Filtrat = 0,35 Thiosulfatlösung, mithin 6,7 ccm $^{1}/_{20}$-J-verbrauch, was dem theoretischen Wert 6,3 sehr nahe steht.

b) Wie bei a) + **10** ccm Jodlösung.

10,2 Filtrat = 1,35 Thiosulfatlösung, entsprechend 7,3 ccm $^{1}/_{20}$-Jodverbrauch, gegenüber 9,4 ccm ohne AgJ-lösung (Versuch 6).

c) Chininlösung: 1,0 Ch + 2,5 ccm HCl dil. + H_2O — 100 ccm.

10 ccm + 2,6 AgJ-lösung + 30 ccm Jodlösung IV; 21,3 Filtrat = 3,0 Thiosulfat, entsprechend 24,0 ccm $^{1}/_{20}$-J-verbrauch.

Ohne AgJ trat bei Anwendung von 25 ccm Jodlösung unter Verbrauch sämtlichen Jodes sehr unvollständige Abscheidung des Chinins ein und bei Verwendung von 50 ccm Jodlösung der Verbrauch von 41,1 $^{1}/_{20}$-J.[1])

d) Brucinlösung: 1,5 Br + 2 ccm HCl dil. + H_2O — 100 ccm.

10 ccm + 2,0 AgJ-lösung + 20 ccm Jodlösung IV; 16 Filtrat = 3,6 Thiosulfat, mithin 12,8 ccm $^{1}/_{20}$-J-verbrauch.

Ohne AgJ trat im analogen Falle bei Anwendung von 25 ccm Jodlösung lange Zeit unvollständige Abscheidung der Superjodidverbindung ein, und nach 19 Stunden konnte der Verbrauch von 17,0 $^{1}/_{20}$-J konstatiert werden.[2])

Die unter Anwendung von AgJ-lösung erhaltenen Resultate stehen den theoretischen Zahlen sehr nahe; ähnliche Resultate wurden unter Benutzung fast gleich zusammengesetzter Lösungen von Brucin und Chinin in meiner ersten Arbeit erhalten. Die dort ebenfalls angegebenen Beispiele für den Einfluss von zu viel AgJ-lösung, ebenso diejenigen bei Anwendung grosser Jodmengen möge man daselbst nachlesen.[3])

Scholtz hat nun meine analytischen Angaben kontrolliert und kommt dabei zu Resultaten, welche von den meinigen teilweise abweichen:

---

[1]) Versuch 131 u. 132 der ersten Originalarbeit: Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, pag. 428.

[2]) Versuch 121 der ersten Originalarbeit: Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, pag. 427.

[3]) pag. 459 u. f.

Ich fand nämlich einen Verbrauch von $^1/_{20}$-Jodlösung bei Anwendung von:

		Scholtz hingegen fand:
0,1 Narkotin	9,7 ccm	9,6
0,1 Brucin	12,9 „	12,0 u. 12,8
0,1 Chinin	24,5 „	24,9
0,1 Morphin	13,4 „	11,9.

Man kann also im letzteren Falle allerdings eine Ungleichheit der Zahlen ohne weiteres entdecken; diese Ungleichheit führe ich jedoch auf Unregelmässigkeit der Arbeitsmethode zurück.

Nun hat Scholtz aber aus meine Arbeiten ersehen, dass der Einfluss erhöhter Jodmengen die Wirkung des AgJ bis zu einem gewissen Grade illusorisch machen kann. Es giebt daher jeweilig unter die ersten Zahlen noch 2 bis 4 Zahlen, die er bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Jodlösung erhalten hat. Vom wissenschaftlichen Standpunkte war letztere Arbeit überflüssig, denn wie gesagt, das war von mir schon hervorgehoben und an der Hand von Beispielen erörtert.

Es erklärt sich leicht, warum Scholtz bei Versuchen mit Morphin, deren er mehrere unter Anwendung von vermehrten Mengen AgJ-Lösung angiebt, gerade in einem solchen Falle niedere Resultate erzielen musste. Scholtz hat hier wohl vor dem Zusatze der Jodlösung etwas gewartet. In meiner ersten Abhandlung habe ich jedoch wiederholt von Doppelverbindungen mit AgJ gesprochen, die sich bei einzelnen Alkaloiden sehr leicht bilden können, was von selbst die Anwendung von nur wenig AgJ (und dementsprechend HCl) befiehlt.[1]) Um jedem Missverständnisse vorzubeugen, zitiere ich 2 Stellen meiner ersten Arbeit:

„Endlich kann durch Zugabe grosser Mengen der Jodsilberlösung unter dem Einflusse der Massenwirkung des Jodsilbers auch Abscheidung eines Teiles des Alkaloids als Doppelverbindung mit Jodsilber erfolgen, wobei wiederum die Löslichkeitsverhältnisse der jodwasserstoffsauren Alkaloidverbindung in Wasser eine Rolle spielen.“[1])

Und

„Schliesslich wäre auch andererseits die Annahme nicht zurückzuweisen, dass sich in der That auch bei Zusatz der berechneten Menge Jodsilber eine Doppelverbindung mit dem Alkaloidsalz bilde, die unter dem Einflusse des Jodkalium nach der jeweilig vorhandenen Menge desselben zum grösseren Teile gelöst ist, die dann aber bei der Jodeinwirkung sofort in ihre Komponenten zerlegt wird, sodass sich die Superjodidverbindung glatt bilden kann. Nur wenn gleichzeitig ein grosser Ueberschuss an Jodsilber anwesend ist, wird dann die Abscheidung der Doppelverbindung mit Jodsilber stattfinden können, ohne dass sie von der zugesetzten Jodlösung vollständig zersetzt

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1896, pag. 457.

werde und infolge dessen unter der Massenwirkung des Jodsilbers ein Minderverbrauch an Jod eintreten würde. Derartige Vorgänge werden sich unter den obwaltenden Verhältnissen in ihren Details wohl kaum mit absoluter Sicherheit konstatieren lassen."

Dementsprechend publizierte ich gleichzeitig eine Anzahl experimentelle Untersuchungen, welche die Wirkung der grossen AgJ-Menge illustrieren sollen und dieses ist auch für Morphin, dem von Scholtz besonders geprüften Alkaloid, geschehen. So wurden von mir bei Anwendung von 5 ccm AgJ-Lösung anstatt 13,2 nur 5,7 ccm Jodlösung verbraucht.

Es ist für den Chemiker ganz gleichgültig ob hier bei grossen Mengen AgJ eine diesen entsprechende Menge HCl, an Alkaloid teilweise gebunden, ebenfalls in Wirkung trete, da ja nach der Umsetzung des **gelösten** Jodsilbers mit HCl auch eine Umsetzung des neu gebildeten AgCl mit KJ zu AgJ stattfindet, wie dieses von mir angegeben und ja auch allgemein bekannt ist.

Scholtz behauptet dagegen, dass ein Fehler bei dieser Methode dadurch entstehe, dass das Alkaloidsuperjodid sich in der AgJ-, KJ-Lösung auflöst, und zwar leichter, als in KJ-Lösung. Dies ist jedoch nicht richtig, da bei der obwaltenden Verdünnung überhaupt nur noch ein kleiner Bruchteil von AgJ gelöst ist. Weiter sagt Scholtz, dass salzsaures Alkaloid mit AgJ überhaupt nicht in Wirkung trete, berücksichtigt dabei jedoch nicht, dass ich nicht mit unlöslichem AgJ arbeite, sondern lösliches AgJ anwende, d. h. AgJ in KJ-Lösung gelöst.

Der von Scholtz gemachte Einwand kann aber am besten widerlegt werden, wenn man unter Benutzung des Jodsilber-Reagenses und salzsaurem Alkaloid einmal jodwassersoffsaures Alkaloid bezgl. deren Doppelverbindung herstellt.

Dieses ist nun von mir geschehen unter Benutzung von salzsauren Lösungen des Brucin und des Atropin.

1. 30 ccm Brucinlösung (0,3 Br und 0,06528 HCl enthaltend) wurden mit 6 ccm der Jodsilberlösung versetzt und die Flüssigkeit sofort von dem entstandenen weissen Niederschlage abfiltriert. Der Rückstand auf dem Filter mehrmals mit Wasser gewaschen, wurde mit 150 ccm Alkohol behandelt.

Das alkoholische Filtrat, im Wasserbade eingeengt, hinterliess einen bräunlichen Rückstand. Derselbe wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, um jedem Vorurteile, dass durch ungenügendes Auswaschen des mit Jodsilber erhaltenen Niederschlages etwa KJ ins alkoholische Filtrat gelangt sei, vorzubeugen. In heissem schwefelsäurehaltigen Wasser gelöst, ergab

a) Jodjodkalium: Abscheidung von Brucin in Form der Superjodidverbindung,

b) $K_2Cr_2O_7$ und $CHCl_3$: die Anwesenheit von HJ zu erkennen,

c) wurde die Abwesenheit von Silbersalzen in der Flüssigkeit konstatiert.

Eine Probe des von der Alkoholbehandlung verbleibenden Rückstandes zeigte mit H_2S die Gegenwart einer Silberverbindung an. Der Rückstand wurde mit NH_3-Flüssigkeit schwach erwärmt und die ammoniakalische Flüssigkeit abfiltriert.

a) Der Zusatz von HNO_3 ergab Abscheidung von Spuren einer gelben Verbindung.

b) Durch Zusatz von H_2SO_4 und Jodjodkalium entstand Superjodid von Brucin, das mittelst Aceton gelöst und aus dieser Lösung nach meiner Methode[1]) als Base isoliert wurde.

Konzentrierte KJ-Lösungen vermögen sich nun mit salzsaurem Brucin ganz allmählich umzusetzen, weil Brucinhydrojodid in H_2O sozusagen ganz unlöslich ist. Dieser Umstand bewog mich, um jedem Vorurteile vorzubeugen, noch einen Versuch mit dem Atropinsalz anzustellen.

2. 30 ccm Atropinlösung, enthaltend 0,3 Atropin und 0,06528 HCl, wurden mit 6,3 ccm Jodsilberlösung gefällt, der Niederschlag nach ca. 4 Minuten abfiltriert, mit Wasser gewaschen und hierauf mit 160 ccm Alkohol behandelt.

a) Das alkoholische Filtrat, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess einen gelblichen Rückstand; derselbe wurde mit H_2O ausgewaschen.

1. Eine Probe mit H_2S behandelt ergab Abwesenheit von Silberverbindungen.

2. Eine Probe mit H_2SO_4 und H_2O erhitzt, alsdann erkalten gelassen und nun mit Jodjodkaliumlösung behandelt, zeigte Atropin in reichlichen Mengen durch Abscheidung der Superjodidverbindung an.

3. Die Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser mit $K_2Cr_2O_7$ und $CHCl_3$ behandelt, ergab Anwesenheit von reichlichen Mengen HJ.

4. HCl war nicht zugegen.

Der Rückstand bestand also aus Atr. HJ.

b) Der von der Behandlung mit Alkohol zurückbleibende weisse Rückstand wurde mit konzentrierter NH_3-Flüssigkeit schwach erwärmt, ein alsdann erfolgter Zusatz von H_2O verwandelte den zurückbleibenden Teil in eine stark gelb gefärbte Verbindung (AgJ). Die ammoniakalische Lösung

1. mit HNO_3 übersättigt zeigte keinerlei Abscheidung, Abwesenheit von Silberverbindung anzeigend,

2. mit H_2SO_4 übersättigt und dann mit Jodjodkaliumlösung vermischt entstand das Superjodid von Atropinsalz,

3. mit $AgNO_3$ im Ueberschusse versetzt, entstand eine rein gelbe Abscheidung von Jodsilber, HJ anzeigend. Das Filtrat hiervon mit HNO_3 übersättigt, ergab keinerlei Abscheidung, also Abwesenheit der HCl anzeigend.

Die unter ganz analogen Verhältnissen nur mit KJ-Lösung, ohne AgJ versetzte Atropinlösung zeigte nach 6stündiger Beobachtung keinerlei Abscheidung; nach 24 Stunden waren ganz vereinzelt wenige Kryställchen zu sehen.

Dieselben zeigten jedoch braune Farbe und dürften Trijodid der Formel $C_{17}H_{23}NO_3HJ \cdot J_2$ sein. Jörgensen[2]) fand nämlich, dass eine

[1]) Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen (Jul. Springer's Verlag) pag. 78.

[2]) Chem. Zentralbl. 1871, pag. 667.

Lösung von Atropin in überschüssiger Salzsäure mit wässeriger Jodkaliumlösung zusammengebracht, nach mehreren Monaten braune diamantglänzende Prismen ausschied, welche die obige Zusammensetzung zeigten.

Es zeigt sich auch hier wieder die stärkere Affinität zwischen Alkaloid und Salzsäure gegenüber der von Alkaloid zu Jodwasserstoffsäure; desgleichen wenn man das reine jodwasserstoffsaure Alkaloid mit H_2O enthaltend H_2SO_4, übergiesst; beim Erwärmen entsteht unter Bildung von Atropinsulfat und freier HJ Lösung, die auch in der Kälte dauernd klar bleibt, während jodwasserstoffsaures Atropin in reinem H_2O sehr schwer löslich ist.

Beide Versuche, der mit Brucin und der mit Atropin, zeigen aufs deutlichste, dass sich unter dem Einflusse des Jodsilberreagenses sofort jodwasserstoffsaures Alkaloid bildet und dass sich ein Teil desselben mit dem Jodsilber zu einer in frisch gefälltem Zustande durch Jodlösung unter Bildung von Superjodid zerlegenden Doppelverbindung vereinigen kann und dass andererseits hierbei kein salzsaures Alkaloid vorhanden ist!

Nach Feststellung der durch diese Arbeit gegebenen Thatsachen erachte ich die Angaben von Scholtz, welche geeignet erscheinen mussten meine experimentell so reichhaltige und nach vielen Richtungen hin ausgedehnten Untersuchungen in ein falsches Licht zu stellen, für widerlegt

Ich möchte jedoch nicht schliessen, ohne folgendes angefügt zu haben: Dass die Methoden der titrimetrischen Bestimmung der Alkaloide in Form ihrer Jodverbindung nicht zu den besten analytischen Methoden gehören, gebe ich gerne zu.

Ob dieselben gegenüber den anderen bekannten Methoden der quantitativen Bestimmung durch Abscheidung der Alkaloide in unlöslicher Verbindung einen Vorteil gewähren würden, musste mir gleichgültig sein, da ich es mir zur Aufgabe gestellt hatte, die bei der Einwirkung von Jodlösung auf Alkaloidsalze auftretenden Verhältnisse zu klären, um zu zeigen, dass die bis zur Inangriffnahme meiner Arbeiten litterarisch des öfteren aufgetretene und als solche stets bestätigte Ansicht, dass bei der Einwirkung von Jod auf Alkaloidsalze glatt zwei Aequivalente Jod auf ein Molekül Alkaloidsalz verbraucht werden, eine unexakte und dementsprechend die im Gebrauch befindliche analytische Bestimmungsmethode der Alkaloide unter Zugrundelegung dieser Zahlen eine unrichtige sei. Diese Aufgabe glaube ich in ausführlicher Weise gelöst zu haben.

August 1899.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles.

Von Ernst Deussen.

1. Mitteilung.

(Eingegangen den 16. II. 1900.)

Das Rohmaterial des westindischen Sandelholzöles wird in Venezuela gewonnen und jetzt zum grösseren Teile in Europa verarbeitet.[1]) Die Ausbeute beträgt 1,5—3,5%. Da der Handelspreis des reinen Oeles ein ziemlich hoher ist, so ist es natürlich verschiedenartigen Verfälschungen ausgesetzt, von denen die am häufigsten vorkommenden Cedernholz- und Ricinusöl sein sollen. Zur Beurteilung der Reinheit des Oeles zieht man heran: die Bestimmung des spez. Gewichtes, der Drehung der Polarisationsebene, der Löslichkeit in Alkohol und schliesslich noch, da man in dem Oele die Existenz eines Alkohols vermutet, die Verseifungszahl des Acetylproduktes. Dem Alkohol hat man im Handel in Anlehnung an das ostindische Sandelholzöl den Namen Santalol beigelegt, jedoch ohne dass die Identität dieser beiden Alkohole erwiesen wäre. Die Feststellung der eben genannten Daten soll nach den Untersuchungen von Schimmel & Cie.[2]) und W. Dulière[3]) genügen, um das westindische Sandelholzöl zu identifizieren.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Untersuchungen von W. Dulière und Schimmel & Cie. wiedergegeben:

	Spez. Gewicht	Löslichkeit in Alkohol von 70 Vol.-%	Gehalt an Santalol-acetat im ursprüngl. Oele	Gehalt an Santalol-acetyl im Oele	Opt. Drehung im 100 mm-Rohre
Dulière 1.	0,9616	1 : 80	3,96%	41,93%	—
Schimmel & Cie. 1.	0,966	1,5 : 80	1,20 „	53,75 „	+ 25° 30′
„ 2.	0,953	unlöslich in 1 : 80	3,12 „	53,77 „	+ 8° 15′ (aus dünnen Stangen)
„ 3.	0,963	do.	0,87 „	35,77 „	+ 29° 3′

[1]) Vergl. das Nähere: Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899.
[2]) Ber. von Schimmel & Cie. April 1898, pag. 49.
[3]) Ann. de Pharm. (Louvain) 3, pag. 553; 4, pag. 4, 8, 52—98.

Aus der Tabelle ersieht man, dass das Handelsprodukt in seiner Zusammensetzung ähnlichen Schwankungen unterworfen ist, wie das ostindische Sandelholzöl[1]). Der Santalolgehalt wird nach folgender Gleichung[2]) berechnet:

$$P = \frac{a \times 22{,}2}{s - (a - 0{,}42)}.$$

P = Santalolgehalt im ursprünglichen Oele,

a = Anzahl der verbrauchten ccm Normal-Kalilauge,

s = Menge des zur Verseifung verwendeten acetylierten Oeles, in Grammen ausgedrückt.

Den Farbenreaktionen, die von A. Conradi zur Beurteilung des Oeles herangezogen worden sind, werden von W. Dulière und Schimmel & Cie. eine ganz geringe Bedeutung beigemessen.

Wenn ich zu diesen spärlichen Angaben noch hinzufüge, dass nach Holmes und Urban[3]) die Stammpflanze Amyris balsamifera, in die Familie der Rutaceen gehörig, bis auf weiteres genannt werden kann, dass ferner das Oel beschränkte arzneiliche Verwendung findet, so ist dies im wesentlichen alles, was vom westindischen Sandelholzöle bekannt geworden ist.

Ich machte es mir daher zur Aufgabe, dasselbe in seiner chemischen Zusammensetzung zu studieren.

Das Oel, welches ich zu meinen folgenden Untersuchungen benutzte, stammte aus der Fabrik von Schimmel & Cie. Es war bei gewöhnlicher Temperatur eine dickliche, schwach gelbliche Flüssigkeit, der Geruch war nicht besonders angenehm und erinnerte kaum an das ostindische Sandelholzöl. Der Geschmack war im ersten Augenblicke unangenehm, doch machte er bald einem kratzenden Gefühle im Schlunde Platz. Die Drehung der Polarisationsebene betrug im 100 mm-Rohre

$$+ 27^0\ 18' \text{ bei } 20^0,\ d_{20^0} = 0{,}962 \text{ und } [\alpha]_D = 28^0\ 22'.$$

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung, die ich zur Orientierung vornahm, lieferte folgendes Ergebnis. (Eine geringe Menge des Oeles war in einem kleinen Glasschälchen im Chlorcalciumexsikkator ungefähr 8 Tage lang aufbewahrt worden.)

	Berechnet für:				Gefunden (im Mittel):
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}H_2O$	$C_{15}H_{24}$	$C_{15}H_{24}H_2O$	
C	88,24%	77,92%	88,24%	81,08%	82,48%
H	11,76 „	11,69 „	11,76 „	11,71 „	11,34 „

Vorstehende Zahlen liessen nicht recht vermuten, ob ein Gemisch von Terpen und Terpenalkohol oder von Sesquiterpen und Sesqui-

[1]) Ber. von Schimmel & Cie., l. c., pag. 48.

[2]) Gildemeister und Hoffmann, l. c., pag. 446.

[3]) Das Nähere hierüber cf. Ber. von Schimmel & Cie., l. c., pag. 49.

terpenalkohol vorläge, im übrigen waren sie von untergeordnetem Werte, da das Oel wahrscheinlich noch geringe Spuren Feuchtigkeit enthielt.

Einen besseren Einblick in die Zusammensetzung des Oeles erhielt ich durch mehrmals durchgeführtes Fraktionieren im Vakuum. Das entgültige Ergebnis hiervon soll aber einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Als vorläufige Notiz möchte ich nur folgendes erwähnen, da es mir als wertvolles Orientierungsmaterial erscheint.

Das Oel destillierte bei Atmosphärendruck unter geringer Zersetzung ungefähr bei 265°. Als Resultat der wiederholten fraktionierten Destillation im Vakuum von 23 mm erhielt ich folgende Fraktionen:

No. 1. 139—147°,
„ 2. 147—155°,
„ 3. 155—160°,
„ 4. 160—168°,
„ 5. 168—171°,
„ 6. 171—174°.

Ein geringer harziger Rückstand blieb im Kolben zurück. Die Fraktionen 2, 4 und 6 waren am grössten. Von 2 und 4 machte ich Kohlenwasserstoffverbrennungen und Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode. In folgender Tabelle sind die als vorläufig anzusehenden Resultate dieser Untersuchungen angegeben:

2. Fraktion.

Verbrennung (im Mittel):		Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol:		
C	H	% Lösung	Temp.-Erniedr.	Gef. Mol.-Gew.
85,21 %	11,45 %	0,80	0,205 t°	193
		1,74	0,438 „	195
		2,85	0,689 „	201

4. Fraktion.

Verbrennung (im Mittel):		Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol:		
C	H	% Lösung	Temp.-Erniedr.	Gef. Mol.-Gew.
82,59 %	11,59 %	0,76	0,199 t°	188
		1,53	0,395 „	190
		2,17	0,548 „	195

Ber. für:	$C_{15}H_{24}$			$C_{15}H_{24}H_2O$	
	88,24 % C	11,76 % H		81,08 % C	11,71 % H
Gef. 2. Fr.	85,21 „	11,45 „	4. Fr.	82,59 „	11,59 „

Ber. für: Mol.-Gew. $C_{15}H_{24}$ 204; $C_{15}H_{24}H_2O$ 222

Gef. 2. Fr. 196 (Mittel) 4. Fr. 191 (Mittel).

Auf Grund dieser Zahlen durfte ich vermuten, dass in den beiden Fraktionen ein Gemisch von einem Sesquiterpenalkohol und einem Sesquiterpen vorläge. Nach mehreren vergeblichen Versuchen,

die ich mit dem ursprünglichen Oele anstellte, kam ich durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren zu positiven Resultaten, die im folgenden genauer mitgeteilt werden mögen.

Das Oel (ca. 50 g) verdünnte ich, so wie ich es von der Fabrik erhalten hatte, in einer Woulf'schen Flasche mit dem doppelten Volumen trocknen Aether und leitete unter Kühlung der Vorlage getrocknetes HCl-Gas bis zur völligen Sättigung ein, was bei langsamem Einleiten 5—6 Stunden dauerte. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei zuerst rötlich blau, bald aber dunkel rotbraun. Nach 3—4 Tagen zeigten sich oberhalb des Reaktionsgemisches an den Glaswandungen die ersten kleinen nadelförmigen Kryställchen. Ich fand es zweckmässig, dies Reaktionsgemisch mindestens 8—10 Tage sich selbst zu überlassen. Je länger die Einwirkung, desto grösser war die erste Ausbeute. Nach dem Verdunsten des Aethers an der Saugpumpe blieb ein stark dunkel gefärbter Krystallbrei zurück, Ich brachte diesen auf einen Trichter mit Glaswolle, liess die Mutterlauge abtropfen und entfernte den Rest derselben möglichst vollständig durch Absaugen. Dann breitete ich die Krystalle auf Thon in dünner Schicht aus, es resultierten lange, schwach graubraun gefärbte Nadeln, die zuerst durch Abwaschen mit wenig Alkohol, dann durch 3—4 maliges Umkrystallisieren aus siedendem Essigäther leicht gereinigt werden konnten. Es waren rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 117°—118°. Nach erneutem Einleiten von HCl in die mit Aether verdünnte Mutterlauge schieden sich nochmals Krystalle aus, wenn auch in erheblich geringerer Menge, die denselben Schmelzpunkt zeigten. Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

1. 0,1392 g Substanz gaben 0,1458 AgCl = 25,91 % Cl
2. 0,1622 „ „ „ 0,1666 „ = 25,40 „

Ber. für $C_{15}H_{24}\,2\,HCl$:	Gefunden:
25,63 % Cl	1. 25,91 % Cl
—	2. 25,40 „

Ferner bestimmte ich von dieser Chlorwasserstoffverbindung, deren Schmelzpunkt genau mit dem des Cadinendihydrochlorids zusammenfiel, das Molekulargewicht, die Drehung der Polarisationsebene und hieraus die spezifische Drehung.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol:

1. 0,0328 g Substanz gaben in 0,22 % Lösung 0,038 t° Erniedrigung $= M_1 = 283{,}8$.

2. 0,1223 g Substanz gaben in 0,82 % Lösung 0,149 t° Erniedrigung $= M_2 = 270{,}0$.

Im Mittel erhielt ich also als Molekulargewicht 276,9. Das Molekulargewicht für Cadinendihydrochlorid ist = 277, es stimmte also der gefundene Wert sehr gut mit dem berechneten überein.

Drehung der Polarisationsebene u. $[\alpha]_D$.

Eine Lösung des Dihydrochlorids in Chloroform drehte die Ebene des polarisierten Strahles nach links. Für die spezifische Drehung erhielt ich folgende Werte:

2,0217 g Dihydrochlorid, 58,1707 g Chloroform, Prozentgehalt p = 3,358 %, spezifisches Gewicht der Lösung d = 1,476 bei 13°, Drehung im 100 mm-Rohre (l) $\alpha_{14,5^0} = -1^0\,49'$, also $[\alpha]_{D\,14,5^0} = \frac{\alpha \cdot 100}{l.\ d.\ p} = -36,65^0$, nach Wallach[1]) $[\alpha]_{D\,9,5^0} = -36,82^0$.

Auch dieser Wert stimmte mit dem von Wallach für Cadinendihydrochlorid gefundenen sehr gut überein.

Zur Herstellung der Bromwasserstoffverbindung verfuhr ich in folgender Weise. Das Oel (ca. 50 g) versetzte ich in einer Glasstöpselflasche mit doppeltem Volumen trockner, möglichst gesättigter Bromwasserstofflösung in Aether und schüttelte kräftig durch. Die Flüssigkeit nahm sofort eine rötliche Färbung an, die allmählich dunkler wurde. Schon nach wenigen Stunden konnte ich unter Umständen lange spiessige Krystalle erkennen. Um die Einwirkung von HBr auf das Oel möglichst erschöpfend zu machen, liess ich die Mischung 2—3 Tage stehen, goss sie in eine Glasschale und verdunstete den Aether mittelst Saugpumpe. Ein dicker dunkelvioletter Krystallbrei blieb zurück. Im weiteren verfuhr ich in derselben Weise wie bei der Chlorwasserstoffverbindung. Aus der Mutterlauge erhielt ich bei erneuter Behandung mit Aether-Bromwasserstofflösung ebenfalls wieder Krystalle, wenn auch in geringerer Menge. Die vollkommen weissen, oft zentimeterlangen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 124—125°.

Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

1. 0,1369 g Substanz lieferten 0,1398 g AgBr = 43,46 % Br.
2. 0,1419 „ „ „ 0,1461 „ „ = 43,82 „ „

Ber. für $C_{15}H_{24}\,2\,HBr$:	Gefunden:
43,72 % Br	1. 43,46 % Br.
—	2. 43,82 „ „

Bei der Bestimmung der spezifischen Drehung des polarisierten Lichtes kam ich zu folgendem Ergebnisse:

0,8401 g Dihydrobromid, 25,1239 g Chloroform, Prozentgehalt p = 3,23 %, spezifisches Gewicht der Lösung d = 1,4869 bei 15°, Drehung im 100 mm-Rohre (l) $\alpha_{12^0} = -1^0\,44'$, $[\alpha]_D = -36,26^0$ bei 12°.

Nach Wallach[2]) $[\alpha]_D = -36,08^0$ bei 9,5° für Cadinendihydrobromid gefunden.

---

[1]) Ann. Chem. 252, pag. 150.

[2]) l. c. 252, pag. 150.

Sowohl der Schmelzpunkt 124⁰—125⁰ als auch $[\alpha]_D$ stimmten mit den für Cadinendihydrobromid bekannten Werten vollkommen überein.

Die Herstellung der Jodwasserstoffverbindung bot keine grosse Schwierigkeit. Ich verfuhr in analoger Weise wie bei der Chlor- und Bromwasserstoffverbindung. Ich überliess das Redaktionsgemisch einige wenige Tage in einer verschlossenen Flasche sich selbst. Darauf verdunstete ich den Aether, wobei sich ein eigener Geruch bemerkbar machte, den ich bei der Chlor- und Bromwasserstoffverbindung nicht bemerken konnte. Ich saugte die entstandenen Krystalle wiederum mittelst Saugpumpe von der tief dunkelgefärbten Mutterlauge ab und reinigte dieselben einige Male durch Unkrystallisieren aus siedendem, trocknem Petroläther. Ich konnte mich hier genau an die Wallachschen[1]) Angaben über das Cadinendihydrojodid halten. Die rein weissen, wolligen Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 105⁰—106⁰. Die Jodbestimmung lieferte folgendes:

0,1065 g Substanz gaben 0,1083 g AgJ = 54,96% J.

Ber. für $C_{15}H_{24}$ 2 HJ:	Gefunden:
55,20% J.	54,96% J.

Eine Lösung dieses Dihydrojodids in Petroläther drehte das polarisierte Licht nach links.

Zusammenstellung der gefundenen Resultate und Vergleich derselben mit den für Cadinendihydrochlorid, -bromid und -jodid bekannten Werten.

		S. P.	% Cl	% Br	% J	$[\alpha]_D$	Mol.-Gew.
Gefund.	Dihydrochlorid .	117—118⁰	25,65	—	—	— 36,65⁰	276,9
	Dihydrobromid .	124—125⁰	—	43,64	—	— 36,26⁰	—
	Dihydrojodid . .	105—106⁰	—	—	54,96	—	—
Cadinen	Dihydrochlorid .	117—118⁰	25,63	—	—	— 36,82⁰	277
	Dihydrobromid .	124—125⁰	—	43,70	—	— 36,08⁰	—
	Dihydrojodid . .	105—106⁰	—	—	55,20	—	—

Aus der Tabelle ersieht man, dass die aus dem westindischen Sandelholzöle gewonnenen Halogenwasserstoffprodukte mit denen des Cadinens identisch sind. Das Oel dreht zwar rechts, das Cadinen nach links; ob nun eine Inversion des Oeles durch die Halogenwasserstoffsäure eingetreten ist, können erst weitere Untersuchungen ergeben. Dieselbe Erscheinung tritt auch beim Angosturarindenöle

[1]) O. Wallach, Ann. Chem. 238, pag. 86.

auf, wie die Unteruchungen von H. Beckurts und J. Troeger[1]) zeigen. Sie geben an[2]), dass das aus dem rechtsdrehenden sogen. Galipen gewonnene Hydrobromid im Polarisationsapparate Linksdrehung aufweist. „. . . Alle diese Thatsachen lassen sich . . . nur erklären, wenn wir die Annahme machen, dass Eisessigbromwasserstoff auf das rechtsdrehende Sesquiterpen invertierend wirkt und schliesslich das Hydrobromid des linksdrehenden Cadinens liefert."

Im Anschlusse an diese Mitteilung von Beckurts und Troeger möchte ich noch folgendes einschalten. B. u. T.[3]) stiesen bei Reinigung des Cadinenhydrobromids auf Schwierigkeiten, die sie durch Behandlung desselben mit kaltem Alkohol beseitigten, aber unter erheblichem Substanzverluste. Auch ich machte einmal die gleiche Beobachtung; ich fand aber, dass diese Schwierigkeiten durch recht sorgfältiges Umkrystallisieren aus siedendem Essigäther leicht gehoben werden konnten. Durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Alkohol gelangte ich zu keinem völlig reinen Produkte vom S. P. 124—125°, obwohl hierbei mehr als die Hälfte der angewandten Substanz verloren ging. Dies wird vielleicht seine Erklärung in der veschieden gearteten Mutterlauge der beiden Oele finden. Ich kam übrigens schnell zu einem ziemlich reinen Bromid, wenn ich das Rohprodukt nach dem Abwaschen mit wenig Alkohol in Essigäther löste und in einer geräumigen Glasschale denselben langsam freiwillig verdunsten liess. Der grösste Teil der bräunlich gefärbten Mutterlauge zog sich hierbei an der Glaswandung empor und konnte ohne erheblichen Substanzverlust bequem entfernt werden. Es resultierten dann schon ziemlich reine Krystalle, die in der oben angegebenen Weise aus siedendem Essigäther völlig gereinigt werden konnten.

Durch die Schwierigkeiten, die bei der Reindarstellung des Hydrobromids auftraten, wurde ich noch zu folgenden kleinen Versuchen angeregt. Ich erhitzte eine geringe Menge des absolut reinen Bromids langsam in einem Paraffinbade auf ca. 60°. Nach 4 Stunden trat eine sichtbare Veränderung nicht ein. Es zeigte sich aber ein Herunterdrücken des Schmelzpunktes um 2—3 Grade. Durch weiteres Erhitzen auf 80—85° wurde die Substanz zersetzt. Das Hydrochlorid war beständiger. Die Zersetzung trat erst bei längerem Erhitzen auf ungefähr 100° ein. Da nun wie oben angegeben das Hydrojodid schon unter Zersetzung schmilzt, so steigt also die Beständigkeit der Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Cadinens vom Jod über Bromid zum Chlorid.

---

[1]) Dieses Archiv 1897, pag. 518 u. 634; 1898, pag. 392.

[2]) l. c. 1898, pag. 397.

[3]) l. c. 1898, pag. 395. Anm.

Nach allem diesen ist es wohl als sicher anzunehmen, dass ein Bestandteil des westindischen Sandelholzöles Cadinen ist. Die Ausbeute an diesem beträgt nach den bisherigen Untersuchungen 16—17% des angewendeten Oeles.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

127. Jodometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Alkali-Perkarbonaten und Persulfaten.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 15. II. 1900)

Zur Wertbestimmung von Wasserstoffperoxydlösungen stehen ausser den gasometrischen Methoden mittelst Kaliumpermanganat oder Silberoxyd die einfachen Titrationen durch Chamäleonlösung bez. nach B. Grützner[1]) durch arsenige Säure zur Verfügung. Wenn letzteren hier trotzdem eine weitere Bestimmungsweise angefügt werden soll, so war hierfür der Umstand ausschlaggebend, dass dieselbe an Massflüssigkeiten nur die Natriumthiosulfat-Lösung des Arzneibuches erfordert, also speziell dem pharmazeutischen Laboratorium Rechnung trägt.

Wasserstoffperoxyd setzt sich mit angesäuerter Jodkaliumlösung fast momentan in folgender Weise um:



$$H_2O_2 + 2\,KJ + H_2SO_4 = 2\,J + K_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Behufs Ausführung der Titration bringt man in einer Glasstöpselflasche 1 ccm der zu untersuchenden Wasserstoffperoxydlösung mit ca. 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zusammen und löst etwa 1 g Jodkalium in dieser Flüssigkeit auf. Nach $^1/_4$—$^1/_2$-stündigem Stehen wird alsdann die ausgeschiedene Jodmenge mit n/10 Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Es erforderten, auf diese Weise titriert, mehrere Proben à 1 ccm derselben Wasserstoffperoxydlösung je 14,8 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalte von 2,516% H_2O_2, denn:

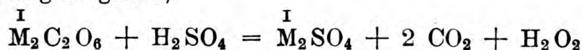
34 g H_2O_2 = 254 g J
1,7 „ „ = 12,7 „ „ = 1000 ccm n/10-Thiosulfatlösung
0,0017 „ „ = 1 „ „
folgl. 14,8 ccm n/10-Thiosulfatlösung = 0,02516 g H_2O_2.

Gegenproben mittelst der Kaliumpermanganatmethode ergaben einen Verbrauch von 0,0468 g $K_2Mn_2O_8$ pro 1 ccm H_2O_2 = 2,517%, da 1 g $K_2Mn_2O_8$ = 0,538 g H_2O_2.

---

1) Arch. d. Pharm. 237, 705.

Die überkohlensauren Alkalien, welche mit Säuren unter H_2O_2-Bildung reagieren,



$$\overset{I}{M}_2C_2O_6 + H_2SO_4 = \overset{I}{M}_2SO_4 + 2\,CO_2 + H_2O_2$$

lassen sich in ganz analoger Weise bestimmen.

Für Kaliumperkarbonat ergeben sich aus der Gleichung

$$K_2C_2O_6 + 2\,KJ + 2\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 2\,J$$

die stöchiometrischen Verhältnisse

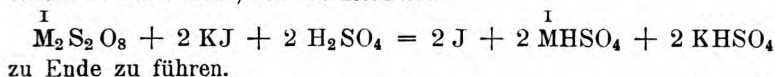
198 g $K_2C_2O_6$ = 254 g J.
9,9 „ = 12,7 „ = 1000 ccm n/10 Thiosulfatlösung
0,0099 „ = 1 ccm „

0,3009 g Kaliumperkarbonat (in feuchter und Kaliumkarbonathaltiger Form) wurden mit einer Lösung von 1 g Jodkalium in 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach 30 Minuten mit n/10 Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Verbrauch: 15,65 ccm = 0,1549 g $K_2C_2O_6$ = 51,49%.

0,2912 g angewandter Substanz erforderten 15,15 ccm Thiosulfatlösung = 0,1499 g $K_2C_2O_6$ = 51,476 %.

Bei einer Vergleichstitration durch Permanganat entfärbten 0,3201 g Substanz 0,05256 g $K_2Mn_2O_8$. Da 1 g $K_2Mn_2O_8$ = 0,538 g H_2O_2 = 3,133 g $K_2C_2O_6$, so entsprechen 0,05256 g $K_2Mn_2O_8$ = 0,1647 g $K_2C_2O_6$ = 51,46 %.

Die Alkalipersulfate werden durch die angesäuerte Jodkaliumlösung in ganz derselben Weise wie die Perkarbonate, jedoch langsamer umgesetzt, so dass die Einwirkungsfrist auf ca. 2 Stunden erhöht werden muss, um die Reaktion



$$\overset{I}{M}_2S_2O_8 + 2\,KJ + 2\,H_2SO_4 = 2\,J + 2\,\overset{I}{M}HSO_4 + 2\,KHSO_4$$

zu Ende zu führen.

Vor Aufführung der gemachten Bestimmungen soll hier schon erwähnt werden, dass ich nachträglich in der Litteratur auf eine kurze, für die Technik bestimmte Notiz von Mondolfo über jodometrische Persulfattitrationen[1]) stiess, auf die ich am Schlusse zurückkommen werde.

Zur Untersuchung lag mir ein gut krystallisiertes Präparat von Natriumpersulfat vor, von dem 0,25 g in der wiederholt erwähnten schwefelsauren Jodkaliumsolution gelöst, 2 Stunden lang an lichtgeschütztem Orte stehen gelassen und hierauf titriert wurden. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods waren bei mehreren Proben zu 0,25 g (5 ccm einer 5% Lösung) je 20,9 ccm Thiosulfatlösung erforderlich.

238 g $Na_2S_2O_8$ = 254 g J.
11,9 „ = 12,7, „ = 1000 ccm Thiosulfatlösung
0,0119 „ = 1 ccm „

daher 20,9 ccm = 0,2487 g $Na_2S_2O_8$ = 99,48%.

---

1) Chem.-Ztg. 1899, 699.

Die mit Thiosulfat titrierte Flüssigkeit erhält sich lang andauernd farblos. Zu frühzeitig erfolgte Titration zeigt sich dadurch an, dass nach eingetretener Entfärbung alsbald wieder Gelb- bez. Blaufärbung auftritt, indem die Umsetzung zwischen Jodkalium und Persulfat weiterschreitet. Man lässt solchen Falles nochmals 30 Minuten stehen, titriert abermals bis zur Entfärbung, die erst gebrauchte Thiosulfatmenge zu der letzt erforderlichen hinzuaddierend. Dass dies ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, thunlich ist, zeigte eine in Intervallen von 20 Minuten ausgeführte Bestimmung, wobei nach dem fünften Thiosulfatzusatze ($1^2/_3$ Std.) die Reaktion zu Ende war und in Summa 20,85 ccm Thiosulfatlösung verbraucht worden gegenüber 20,9 ccm bei einmaliger Titration nach 2 Stunden.

Eine Kontrollanalyse nach Le Blanc und Eckardt[1]) wurde mit einer Ferrosalzlösung ausgeführt, die 0,4102 g Fe = 0,2315 $K_2Mn_2O_8$ in 50 ccm enthielt. 50 ccm dieser Lösung benötigten, mit 0,25 g Natriumpersulfat erwärmt, nur noch 0,1656 g $K_2Mn_2O_8$ zur Oxydation. Es entfallen also auf die angewandte Persulfatmenge 0,0659 g $K_2Mn_2O_8$ = 0,1168 g Fe.

Nun entsprechen 112 g Fe = 238 g $Na_2S_2O_8$, somit 0,1168 g Fe = 0,2482 g $Na_2S_2O_8$ = 99,27 %.

Nach Mondolfos Verfahren sollen 0,2—0,3 g des Persulfates mit 0,2—0,5 g Jodkalium in Wasser gelöst, 5—10 Minuten lang auf 60—80° erhitzt werden. Da analytische Resultate nicht angegeben sind, führte ich verschiedene Vergleichsbestimmungen aus, die ergaben, dass bei solcher Erwärmung die Umsetzung zwischen Persulfat und Jodkalium allerdings schon nach dem kurzen Zeitraume von 10 Minuten (5 Minuten waren häufig unzureichend) eine totale ist, der Verbrauch an Thiosulfat für je 0,25 g Persulfat schwankte jedoch innerhalb 20,55—20,9 ccm = 97,81—99,48%, Zahlen, in denen sich die unterschiedliche Verschlussdichte der verwendeten Flaschen wiederspiegelt.

Eine Jodverflüchtigung ist bei diesen Temperaturgraden nahezu unabwendbar, weist doch J. Wagner in seinen „Massanalytischen Studien"[2]) nach, dass selbst bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb $2^1/_2$ Stunden in titrimetrisch wahrnehmbarer Menge „aus Flaschen mit Jodlösung thatsächlich Jod entweicht, wenn die Stopfen nicht trocken in den Hals eingesetzt werden." Jedenfalls möchte es bei solchermassen beschleunigtem Verfahren empfehlenswert sein, den Jodkaliumzusatz auf 2 g zu erhöhen, um den Dampfdruck des Jods herabzumindern.

Ueber die jodometrische Bestimmung des Natriumperoxyds wird später berichtet werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 62.
[2]) Habilitationsschrift, pag. 52.

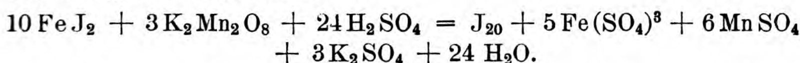
128. Eine volumetrische Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups.

Von E. Rupp.

Seit dem Erscheinen der Pharm. Germ. III wird die Darstellung des Jodeisensirups bekanntermafsen in der Weise gehandhabt, dass eine konzentrierte Eisenjodürlösung in fertigen Zuckersirup einfiltriert wird. Die zum Nachwaschen des Filters vorgesehene Wassermenge ist eine äusserst geringe, so dass es nur unter Einhaltung gewisser Kautelen, wie sie beim analytischen Arbeiten üblich sind, gelingt, das Jodeisen quantitativ dem Sirup einzuverleiben. Selbst dann ist es, wie Versuche zeigten, nicht möglich, mit dem verfügbaren Wasserquantum die letzten Spuren Jodür vom Filter zu waschen, wofern letzteres einen erheblichen Ueberschuss an metallischem Eisen enthält. Eine vom Arzneibuch gebotene Gehaltsbestimmung dieses Präparates möchte demnach zum mindesten nicht überflüssig erscheinen.

H. Alcock[1]) lässt zu diesem Zwecke aus dem geeignet verdünnten Sirup mittelst Soda das Eisen ausfällen und das in einem aliquoten Filtratteile enthaltene Jodnatrium nach genauer Neutralisation durch Essigsäure mit n/10-Silbernitratlösung titrieren. Abgesehen von einiger Umständlichkeit krankt die Methode an der schwer festzustellenden Endreaktion, da der Farbenumschlag von gelb in rot (Jodsilber, Silberchromat) naturgemäss ein diffuser ist.

Nachstehend beschriebene Methode basiert auf der Abscheidung des Jods aus Jodiden mittelst Kaliumpermanganat. Einer mit angesäuerter Chamäleonlösung versetzten Probe von Sirup. ferr. jodat. die durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform von entbundenem Jod befreit worden war, konnte durch Chlorwasser nicht die geringste Spur von Jod mehr entzogen werden, — die Jodabspaltung durch Kaliumpermanganat verläuft also quantitativ und ist durch folgende Gleichung zu interpretieren:



$$10\,FeJ_2 + 3\,K_2Mn_2O_8 + 24\,H_2SO_4 = J_{20} + 5\,Fe(SO_4)^3 + 6\,MnSO_4 + 3\,K_2SO_4 + 24\,H_2O.$$

Ueberschüssiges Kaliumpermanganat wird durch den vorhandenen Zucker zerstört, die Flüssigkeit klärt sich schliesslich völlig auf, während das Jod als sandiges Sediment niederfällt.

Fügt man nunmehr Jodkalium zu, so wird einerseits das abgeschiedene Jod in Lösung übergeführt, andererseits vollzieht sich die Reduktion:



$$5\,Fe(SO4)^3 + 10\,KJ = 10\,J + 10\,FeSO_4 + 5\,K_2SO_4.$$

---

1) Pharm. Journal 1899, 1530.

Es entsprechen daher

10 Mol.	FeJ_2	= 30 Mol.	Jod		
310 g	„	= 381 g	„		
10,333 g	„	= 12,7 g	„	= 1000 ccm	n/10-Thiosulfatlösung.
0,010333 g	„			= 1 „	„

Die Ausführung der Titration ist folgende:

In eine ca. 100 ccm fassende Glasstöpselflasche wiegt man 5 g Jodeisensirup, verdünnt mit 5—10 ccm Wasser, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und lässt aus einer Pipette solange Kaliumpermanganatlösung 0,5 : 50 zuströmen, bis beim Umschwenken die an den Wandungen hochstrebende Flüssigkeit eine 2—3 Sekunden lang stehen bleibende Violettfärbung zeigt. Es sind hierzu bei annähernd normalem Präparate 7—8 ccm der Chamäleonlösung erforderlich. Man stellt nun, von Zeit zu Zeit umschüttelnd, ca. 3 Stunden lang beiseite, versetzt sodann mit 1—2 g Jodkalium, lässt abermals eine Stunde (im dunkeln) stehen und titriert hierauf das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator.

Hierzu sollen auf 5% FeJ^2 berechnet 24,2 ccm n/10-Thiosulfatlösung verbraucht werden, eine Menge, die für praktische Verhältnisse etwa auf 24 ccm festzulegen wäre.

(1 ccm n/10-Thiosulfatlösung = 0,20666% FeJ_2 bei Anwendung von 5 g Sirup.) Durch Ausscheidung von Eisenoxyd bez. Hydroxyd getrübte Sirupe werden vor der Untersuchung mit einer Spur Zitronensäure versetzt, die ein sofortiges Aufklären herbeiführt ohne die prozentische Zusammensetzung in wahrnehmbarer Weise zu alterieren.

Analytische Resultate:

Je 5 g gleichen Präparates verbrauchten

24,1 ccm	n/10-Thiosulfatlösung	= 4,979% FeJ_2
24,0 „	„	= 4,958 „ „
24,1 „	„	= 4,979 „ „
		4,972% FeJ_2.

Zwei Kontrollanalysen, ausgeführt mittelst überschüssiger n/10-Silbernitratlösung und Rücktitration des unverbrauchten Silbernitrates durch Rhodanammonium, ergaben pro 1,25 g Sirup einen Verbrauch von 4 ccm Silbernitratlösung, entsprechend einem FeJ_2-Gehalt von 4,96%.

Sechs aus verschiedenen Apotheken bezogene Proben von Sirup. ferr. jodat. benötigten pro 5 g Sirup folgende Thiosulfatmengen:

I.	16,1	n/10-Thiosulfatlösung	= 3,33% FeJ_2.
II.	24,7	„	= 5,10 „ „
III.	24,8	„	= 5,12 „ „
IV.	19,7	„	= 4,07 „ „
V.	23,6	„	= 4,88 „ „
VI.	14,85	„	= 3,06 „ „

Zur Kenntnis des Morphins.

Von A. Partheil und A. Gronover.

(Eingegangen den 19. II. 1900.)

Das *Morphin* und ebenso das *Kodein* enthalten, wie wir aus den Untersuchungen von J. Herzig und H. Meyer[1]) wissen, nur *eine* an Stickstoff gebundene Methylgruppe. Mit alkoholischer Kalilauge 4 bis 6 Stdn. auf 180° erhitzt, liefert das Morphin 46—49 % einer Base, welche Zd. H. Skraup und D. Wiegmann[2]) mit *Methyläthylamin* identifizieren konnten. Während aber v. Gerichten und Schroetter[3]) beim Erhitzen des *Methylmorphaethinmethylhydroxyds* als basisches Spaltungsprodukt *Methyläthylpropylamin* erhalten zu haben glauben, erhielt Hesse[4]) unter den gleichen Bedingungen aus *Methylmorphimethinmethylhydroxyd Trimethylamin*; nach von Gerichten und Schroetter hätte man hier *Dimethylpropylamin* erwarten sollen. Zu demselben Ergebnis, wie Hesse, gelangte auch Knorr[5]), welcher das entstandene Trimethylamin durch Ueberführen in das Gold- und Platinsalz zu identifizieren suchte. Aber während die farrenkrautartigen Krystallaggregate seines Goldsalzes sich bei 253° zersetzten, giebt Gay[6]) den Schmelzpunkt des Trimethylamingoldchlorids zu 220° an; Knorr's Trimethylaminplatinchlorid zersetzte sich ferner erst bei 240—245°, während der eine von uns[7]) bei aus *Dimethylcytisinmethyljodid* gewonnenen Salze 213—214° beobachtete. Als nun endlich M. Freund[8]) zeigte, dass das *Thebainmethyljodid* beim Erhitzen mit Kalilauge *Tetramethyläthylendiamin* $(CH^3)^2N \cdot C^2H^4 \cdot N(CH^3)^2$ abspaltet, und nicht, wie Howard und Roser[9]) glaubten, Trimethylamin liefert, schien es uns nicht uninteressant, die Spaltungsbase aus Methylmorphimethinmethylhydroxyd erneut darzustellen und zu untersuchen. Diese Untersuchungen, über welche wir im Folgenden kurz berichten wollen, haben in Uebereinstimmung mit Hesse und Knorr die Identität des Körpers mit *Trimethylamin* ergeben.

Zur Gewinnung unseres Ausgangsmaterials unterwarfen wir das Morphin nach dem Verfahren von Knorr der erschöpfenden Methylierung.

---

1) Monatshefte 1894, 624.
2) Monatshefte 1889, 101.
3) Berichte XV, 1484; 2179.
4) Annalen **222**, 232.
5) Berichte XXII, 181.
6) Gazz. chim. ital. **13**, 420.
7) Dieses Archiv **230**, 486.
8) Berichte XXX, 1357.
9) Berichte XIX, 1596.

Zunächst wurde Methylmorphimethin dargestellt und dieses durch abermaliges Behandeln mit Jodmethyl in Methylmorphimethinmethyljodid übergeführt. Aus dem Jodid wurde mittels feuchten Silberoxyds die freie Base, das Methylmorphimethinmethylhydroxyd gewonnen, deren Lösung eingedampft und dann in einem Oelbade bei 170—180° gehalten wurde, während gleichzeitig ein langsamer Wasserstoffstrom den Apparat durchstrich. Die abgespaltene Base wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Die Zersetzung geht sehr langsam zu Ende; das Gas riecht stark nach Trimethylamin und reagiert kräftig alkalisch. Aus der salzsauren Lösung hinterblieb beim Eindampfen eine nicht rein weiss gefärbte, stark hygroskopische Krystallmasse, welche in das Platindoppelsalz verwandelt wurde.

Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildete dasselbe wohlausgebildete Krystalle, welche äusserlich dem Trimethylaminplatinchlorid völlig glichen. Das Salz ist etwas hygroskopisch. Es schmolz unter Zersetzung nicht sehr scharf bei 220°. Das zerriebene, im Vakuumexsiccator getrocknete Salz lieferte bei der Analyse aus 0,2840 g Substanz 0,1046 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH^3)^3]H^2PtCl^6$:
Pt = 36,83%	36,87%.

Ein Teil des Platinsalzes wurde mit Schwefelwasserstoff völlig von Platin befreit, mittelst Kohlensäure der überschüssige Schwefelwasserstoff vertrieben und die Lösung des salzsauren Salzes zur Trockne verdunstet. Nun blieb das salzsaure Trimethylamin als vollkommen farblose, hygroskopische Krystallmasse zurück. Zur Elementaranalyse wurde ein Teil davon im Schiffchen und Wägerohr zur Gewichtskonstanz getrocknet und lieferte bei der Verbrennung aus 0,2354 g Substanz 0,3251 g CO^2 und 0,22245 g H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3HCl$:
C = 37,66%	37,7 %
H = 10,50 „	10,49 „

Aus diesem salzsauren Trimethylamin einerseits, aus reinem Trimethylamin (aus Tetramethylammoniumbromid) andererseits stellten wir ferner das Goldsalz her. Die beiden Goldsalze schmolzen, am selben Thermometer gleichzeitig erhitzt, bei 231° bez. 231,5°.

Zum Ueberfluss wurde nun noch aus dem salzsauren Salz der Spaltungsbase das Trimethylamin wieder frei gemacht und in Methylalkohol aufgefangen. Die Lösung wurde mit Methylbromid gesättigt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte Tetramethylammoniumbromid, $N(CH^3)^4Br$, heraus. Bei der Analyse desselben lieferten 0,4815 g 0,5865 g AgBr und bedurften dazu 31,25 ccm

$^1/_{10}$-Silberlösung, was durch Rücktitration mit Rhodanlösung in dem Filtrate festgestellt wurde.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^4Br$:
Br = 51,82; 51,9%	51,94%.

Die mit Chlorsilber umgesetzte Lösung des Bromids lieferte ein Platinsalz von der Form des Tetramethylammoniumplatinchlorids. Das Salz hinterliess beim Glühen aus 0,3327 g Substanz 0,1160 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH^3)^4]^2PtCl^6$:
Pt = 34,9%	35,07%.

Die Spaltungsbase des Methylmorphimethinmethylhydroxyds kann demnach nichts anderes sein, als Trimethylamin.

Bonn, den 18. Februar 1900.

Nachtrag zur Arbeit: „Die Halogenderivate des Hexamethylentetramins".

Von Dr. M. Hoehnel.

(Eingegangen den 14. III. 1900.)

In einer in dieser Zeitschrift[1]) von mir veröffentlichten Arbeit: „Die Halogenderivate des Hexamethylentetramins" wurde ausgeführt, dass von den Halogenadditionsprodukten nur das von Legler gefundene Dibromid bekannt geworden ist. Dieses trifft nicht zu. In einer Arbeit von L. Horton, welche derselbe im argrikultur-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt hat[2]), fand derselbe das Perbromid $(CH_2)_6N_4Br_4$, das Dijodid $(CH_2)_6N_4J_2$ und das Perjodid $(CH_2)_6N_4J_4$. Horton gelangte zu denselben Resultaten und Schlüssen wie ich. Er versuchte auch das Chloradditionsprodukt darzustellen, welches er sehr leicht zersetzlich und annähernd dem Tetrachlorid zusammengesetzt fand. Diese Arbeit L. Horton's war von mir übersehen worden, und ist daher in meiner Arbeit nicht angeführt.

Breslau, den 9. März 1900.

---

1) Arch. f. Pharm. 237, pag. 692.

2) Ber. 1888, 21, pag. 1999.

Der Einfluss des Wassergehaltes auf das Drehungsvermögen alkoholischer Kampferlösungen und die Wertbestimmung des Kampferspiritus.

Von A. Partheil und A. van Haaren.

(Eingegangen den 16. III. 1900.)

Die Frage, ob ein Kampferspiritus hinsichtlich seines Gehaltes an Kampfer, Alkohol und Wasser den Anforderungen des deutschen Arzneibuches entsprechend zusammengesetzt ist, besitzt insofern ein praktisch pharmazeutisches Interesse, als die Steuerverhältnisse den Apotheker veranlassen können, fertigen Spiritus camphoratus zu beziehen. Ein derartiger Fall hat die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung gegeben. Das Ergebnis derselben ist, dass man auf Grund der Kenntnis des spez. Gew. und der Polarisation des Kampferspiritus dessen Zusammensetzung berechnen kann.

Aus den Arbeiten von Beckmann[1]) wissen wir, dass der im Handel vorkommende Japankampfer nur unerhebliche Schwankungen in seinem Drehungsvermögen zeigt. Nach Tuchschmid[2]) ist das Drehungsvermögen des in Alkohol gelösten Kampfers als unabhängig von der Temperatur zu bezeichnen. Landolt[3]) zeigte dann, dass man die Konzentration einer alkoholischen Kampferlösung berechnen kann nach der Formel:

$$C = 2{,}3614 \frac{\alpha}{l} - 0{,}01158 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2.$$

Die Formel ist nach Landolt giltig für eine Konzentration von 0 bis 50 g in 100 ccm, sie gilt aber nur für *absoluten* Alkohol. Nun hat bereits Hesse[4]) darauf aufmerksam gemacht, dass Kampfer, in 80 %igem Alkohol gelöst, ein geringeres Drehungsvermögen besitzt, als in stärkerem Alkohol. Es schien uns daher wünschenswert, den Einfluss des Wassergehaltes auf das Drehungsvermögen des in Alkohol gelösten Kampfers zu untersuchen. Die bezüglichen Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 352.

[2]) J. pr. Chem. (2) **2**, 252.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 204.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **176**, 119.

	Alkohol d_4^{20}	Proz. Kampfer in der Lösung p	Proz. Lösungsmittel q	Dichte der Lösung d_4^{20}	α für l=2 dc	$[\alpha]_D^{20}$
1.	0,7896	10,0	90,0	0,8035	6,98°	43,4362
2.	0,7895	8,3698	91,6302	0,8004	5,79°	43,2142
3.	0,7895	6,8082	93,1918	0,7984	4,69°	43,1411
4.	0,8212	10,0	90,0	0,8336	6,78°	40,6666
5.	0,8505	10,0	90,0	0,8598	6,69°	39,0439
6.	0,8637	10,0	90,0	0,8717	6,65°	38,1439
7.	0,8781	10,0	90,0	0,8853	6,60°	37,2755
8.	0,8909	10,0	90,0	0,8963	6,59°	36,7622
9.	0,9007	10,0	90,0	0,9052	6,59°	36,4008
10.	0,9007	8,3505	91,6495	0,9041	5,48°	36,2929
11.	0,9007	6,8216	93,1784	0,9034	4,40°	35,6951

Die Messungen sind mit einem Lippich'schen Apparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde ausgeführt. Für die Ueberlassung desselben sind wir Herrn Prof. Rimbach zu Dank verpflichtet.

Wie man sieht, sinkt bei gleichbleibendem Prozentgehalt an Kampfer die spezifische Drehung desselben mit dem steigenden Wassergehalt des Lösungsmittels, sie sinkt aber auch mit dem fallenden Prozentgehalt an Kampfer. Andererseits zeigt die Zusammenstellung, dass eine 10%ige Kampferlösung in Alkohol von 0,8505 spez. Gew. eine Drehung von 6,69°, eine ebenso starke Lösung in Alkohol von 0,9007 spez. Gew. eine solche von 6,59° ablesen lässt. Es entspricht also einer Differenz von 20—25% Differenz im Wassergehalt des Alkohols für das 200 mm-Rohr nur eine Drehungsabweichung von 0,1°. Ebenso weichen die Drehungsänderungen bei welchselndem Prozentgehalt nur so wenig von dem proportionalen Verhältnis ab, wenn man nur die für die Wertbestimmung des Kampferspiritus in Frage kommenden Konzentrationen berücksichtigt, dass man mit ausreichender Genauigkeit setzen kann: Prozentgehalt an Kampfer = $1{,}5152 \cdot \alpha$, wobei α der im 200 mm-Rohr beobachtete Drehungswinkel ist. Mit anderen Worten, je 4 Minuten beobachteter Polarisation entsprechen $^1/_{10}$% Kampfer.

Zur Kontrolle stellten wir uns mit Alkohol vom spez. Gew. 0,8808 Kampferlösungen von 4, 6, 8 und 10% Gehalt her. Die Lösungen zeigten folgende Eigenschaften:

	Kampfergehalt	Dichte d^{15}	α_D	Gefund. Gehalt an Kampfer
12.	10%	0,8875	6° 41′	10,02%
13.	8%	0,8866	5° 16′	7,90%
14.	6%	0,8853	3° 58′	5,95%
15.	4%	0,8837	2° 39′	3,97%

Zur Kenntnis des spez. Gew. des zur Herstellung des Kampferspiritus verwendeten Alkohols führt folgende Betrachtung. Hat man, wie in Lösung 1 10 g Kampfer in 90 g Alkohol von 0,7896 spez. Gew. gelöst und dabei eine Lösung vom spez. Gew. 0,8035 erhalten, so sind

100 g Kampferlösung von 0,8035 spez. Gew. = 124,45 ccm
90 „ Alkohol von 0,7896 spez. Gew. . . . = 113,98 „
10 „ gelöster Kampfer . . . . = 10,47 „

Im Mittel der 11 Lösungen sind 10 g gelöster Kampfer = 10,52 ccm. Demnach ergiebt sich das spez. Gew. des Alkohols der Kampferlösung $= \frac{100 - p}{\frac{100}{d} - 1{,}05\,p}$ worin p = Gewichtsprozente Kampfer, d = spez. Gew. des Kampferspiritus. Für die Lösungen 12—15 berechnet sich nach dieser Formel das spez. Gew. zu

0,8808
0,8813
0,8812
und 0,8810 statt 0,8808.

Auf demselben Wege fanden wir ferner d = 0,8497 statt 0,8487
0,8806 „ 0,8807
0,9035 „ 0,9039.

Die analytischen Fehler sind mithin erheblich kleiner, als die vom Arzneibuch zugelassenen Differenzen im Alkoholgehalt, man wird also die Methode mit Vorteil zur Wertbestimmung des Kampferspiritus benutzen können.

Bonn, im März 1900.

Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen.

Von A. Partheil und E. Mannheim.

(Eingegangen den 16. III. 1900.)

Während die Einwirkung von Jodalkyl auf Arsenquecksilber, wie ich vor Jahresfrist mit E. Amort und A. Gronover[1]) berichtete, zur Bildung von hexaalkylierten Diarsoniumverbindungen führt, Verbindungen, welche zwei direkt gebundene fünfwertige Arsenatome enthalten, konnte ich kürzlich mit A. van Haaren[2]) zeigen, dass die analoge Reaktion mit Phosphorquecksilber und Jodalkyl in einem ganz anderen Sinne verläuft. Hierbei entstehen nämlich tetraalkylierte

---

[1]) Dieses Archiv **237**, 121 ff.
[2]) Ebenda **238**, 28.

Phosphoniumverbindungen. Es schien mir nun von Interesse zu sein, zu untersuchen, welchem der beiden Quecksilberverbindungen sich das Quecksilberantimonid zur Seite stellen würde, wenn man es mit Alkyljodiden reagieren liesse, ob also dabei Hexaalkyldistiboniumverbindungen oder Tetraalkylstiboniumverbindungen entstehen würden. Ueber die betreffenden Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker E. Mannheim ausgeführt habe, möchte ich im folgenden kurz berichten.

Das Arsenquecksilber As^2Hg^3, das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, hatte Amort durch Einleiten von Arsenwasserstoff in alkoholische Quecksilberchloridlösung nach der Gleichung: $2\,AsH_3 + 3\,HgCl^2 = As^2Hg^3 + 6\,HCl$ erhalten. Dagegen konnte van Haaren auf dem entsprechenden Wege nicht zu P^2Hg^3 gelangen, sondern musste sein Ausgangsmaterial aus Phosphorjodür und Quecksilber bereiten, entsprechend der Gleichung: $P^2J^4 + 5\,Hg = P^2Hg^3 + 2\,HgJ^2$.

Die Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchloridlösung ist schon mehrfach studiert worden. So erhielt Pfaff[1]) dabei einen Niederschlag, in welchem er Antimonoxyd und Quecksilberchlorür nachwies. Simon[2]) beobachtete, dass, wenn man einen langsamen Strom von SbH_3 durch Quecksilberchloridlösung leitet, alles Antimon zurückgehalten wird und ein weisser, flockiger Niederschlag entsteht, dessen Farbe allmählich durch Grau in Sammetschwarz übergeht. In dem grauen Niederschlag wies er Quecksilber, Antimon und Chlor nach, während die überstehende Flüssigkeit noch Quecksilber enthielt. Rose[3]) berichtet, dass die Zusammensetzung des Niederschlages, den er bei der Einwirkung von SbH^3 auf Quecksilberchloridlösung erhalten habe, nicht analog sei der Zusammensetzung der Niederschläge, die er aus AsH^3 und PH^3 und Quecksilberchloridlösung erhielt.

Unsere Versuche haben ergeben, dass auf diesem Wege Quecksilberantimonid nicht dargestellt werden kann. Durch genügend lange fortgesetztes Einleiten von Antimonwasserstoff kann man zwar sämtliches Quecksilber aus der Lösung ausfällen, aber das Chlor befindet sich nur zu etwa $^3/_4$ im Filtrate als Chlorwasserstoff, der Rest in Form von gebundenem Chlor im Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchloridlösung bemerkt man schon nach wenigen Minuten, wenn die Flüssigkeit noch kaum schwach getrübt ist, in dem trockenen Teile

1) Poggend. Ann. **42**, 344.
2) Ebenda **42**, 566.
3) Ebenda **51**, 423.

des Einleitungsrohres einen schwarzen Ring. Diese Beobachtung gab die Veranlassung dazu, Antimonwasserstoff auf trockenes Quecksilberchlorid einwirken zu lassen, ein Versuch, welcher uns das gewünschte Quecksilberantimonid Sb^2Hg^3 erhalten liess. Bei langsamem Ueberleiten des Gases über gepulvertes Quecksilberchlorid nimmt dieses augenblicklich eine rein gelbe Farbe an, die bei längerer Einwirkung in Braun, dann allmählich in Schwarz übergeht. Die Analyse dieses schwarzen Endproduktes bestätigte die Zusammensetzung Sb^2Hg^3. Das Chlor konnte bei dem Versuch quantitativ als Chlorwasserstoff aufgefangen werden, sodass der Prozess der Gleichung: $2\,SbH^3 + 3\,HgCl^2 = Sb^2Hg^3 + 6\,HCl$ entsprechend verläuft.

Lässt man auf dieses Quecksilberantimonid Jodalkyl im Druckrohr einwirken, so bildet sich neben Quecksilberjodid wesentlich das Quecksilberjodiddoppelsalz eines Tetraalkylstiboniumjodids, entsprechend der Gleichung: $Sb^2Hg^3 + 8\,RJ = 2\,[SbR^4J + HgJ^2] + HgJ^2$.

Feuchtes Silberoxyd lässt aus den Quecksilberjodiddoppelsalzen leicht Lösungen der freien quaternären Stiboniumbasen gewinnen, aus welchen behufs Identifizierung eine Anzahl von Salzen und Doppelsalzen gewonnen wurden. Die Reaktion wurde mit Aethyl- und Propyljodid durchgeführt. Zum Vergleich wurde das Tetraäthylstiboniumjodid aus Aethyljodid und Antimonkalium nach dem Verfahren von Löwig[1]) gewonnen und daraus die entsprechenden übrigen Salze hergestellt, andererseits wurden nach derselben Methode die bisher noch nicht beschriebenen Propylverbindungen hergestellt. Durch Vergleich der betreffenden Verbindungen konnte deren Identität mit aller Sicherheit erwiesen werden.

Experimenteller Teil.

Von E. Mannheim.

I. Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchlorid.

A. Auf Quecksilberchloridlösung.

2,71 g Quecksilberchlorid wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung Antimonwasserstoff so lange (etwa 8 bis 10 Stunden) eingeleitet, bis die überstehende Flüssigkeit kein Quecksilber mehr enthielt und der entstandene Niederschlag eine graue Farbe angenommen hatte. Den Antimonwasserstoff entwickelte ich aus einem Kippschen Apparate aus Zink und Salzsäure, die ungefähr 2 % ihres Gewichtes an Antimontrichlorid gelöst enthielt; das aus Wasserstoff und Antimonwasserstoff bestehende Gasgemisch wurde, um es von mit-

---

1) Ann. Chem. Pharm. **97**, 322.

gerissenen Spuren von Salzsäure zu befreien, durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche geleitet. Der erhaltene Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet; im Filtrat wurde mit $^1/_{10}$-N.-Kalilauge die entstandene Salzsäure titriert. Es wurden nur ungefähr 0,55 g Cl (statt 0,71 g) gefunden, der Rest des Chlors musste also noch in dem Niederschlag sich befinden. Da dieser ausserdem nach dem Trocknen reichliche Mengen metallischen Quecksilbers erkennen liess, so konnte er unmöglich das gesuchte Quecksilberantimonid sein; ich konnte folglich davon Abstand nehmen, denselben quantitativ zu analysieren.

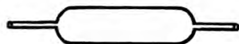
Der folgende Versuch zeigte, dass die Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf die Quecksilberchloridlösung zunächst zur Bildung von Quecksilberchlorür und einer in Weinsäure löslichen anorganischen Antimonverbindung führt. In eine wie oben bereitete Quecksilberchloridlösung wurde der Antimonwasserstoff nur solange eingeleitet, bis etwa 0,5 g eines weissen Niederschlages entstanden waren. Dieser wurde nach dem Absetzen sofort von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion ausgewaschen. Mit Weinsäurelösung behandelt, gab er an diese reichliche Mengen Antimon ab, aber kein Quecksilber. Der Rückstand wurde abermals sorgfältig ausgewaschen und vor Licht geschützt getrocknet. Er bestand aus Quecksilber und Chlor. Zur quantitativen Bestimmung wurde eine gewogene Menge der sehr fein zerriebenen Substanz auf dem Wasserbade einige Stunden mit Kalilauge erwärmt. Das Quecksilberoxydul wurde sodann abfiltriert und gewogen, im Filtrat aber das Chlor titrimetrisch bestimmt. Dabei lieferten 0,3140 g Substanz 0,2766 g Hg^2O = 0,2660 g Hg und 0,047215 g Cl.

Berechnet für Hg^2Cl^2:	Gefunden:
Hg = 84,92 %	84,71 %
Cl = 15,08 %	15,04 %.

B. Einwirkung von Antimonwasserstoff auf trockenes Quecksilberchlorid.

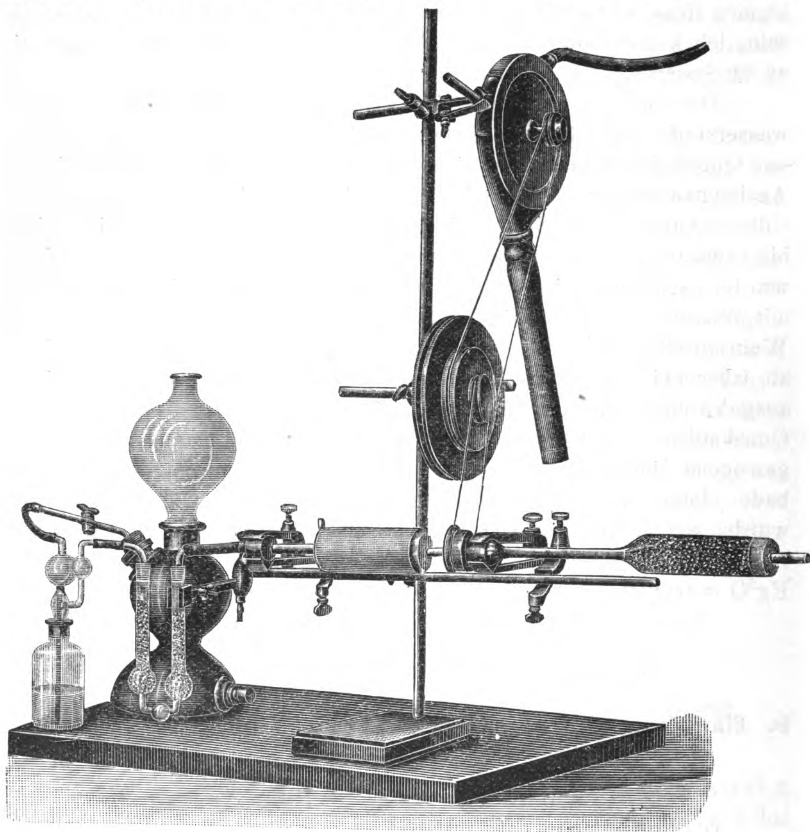
Antimonquecksilber: Sb_2Hg_3.

Die Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf das trockene Quecksilberchlorid nahm ich in einem wie beistehend geformten Glaskörper von etwa 20 cm Länge und 5 cm Durchmesser vor, welcher an den beiden offenen Rohrenden mit aufgekitteten Messingröhrchen versehen war, die in Hartgummidüsen gasdicht eingeschliffen waren. Auf diese Weise konnte der Glaskörper mit Hilfe einer Turbine um seine Achse gedreht werden und gleichzeitig ein Strom von trockenem Antimon-



wasserstoff durch den Apparat gesandt werden. Die Anordnung des ganzen Versuches zeigt die Abbildung.

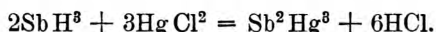
Der Glaskörper wurde mit 2,71 g trockenem, aber fein zerriebenem Quecksilberchlorid sowie mit 10 g trockenem, vorher durch Auskochen mit Salzsäure gereinigtem Sand und endlich mit einigen Glasstäben beschickt. Den Antimonwasserstoff entwickelte ich in einem Kippschen Apparate aus Zink und Salzsäure, die etwa 3% ihres Gewichtes an



Antimontrichlorid gelöst enthielt; das aus Wasserstoff und Antimonwasserstoff bestehende Gasgemisch wurde zunächst durch eine konzentriertes Glyzerin enthaltende Waschflasche geleitet — Schwefelsäure ist zum Trocknen nicht verwendbar, da sie den Antimonwasserstoff zersetzt — passierte dann zwei Chlorcalciumröhren, welche sorgfältig mit Kohlensäure behandelt sein müssen, da basisches Salz ebenfalls grosse Mengen Antimonwasserstoff zerstört und trat dann völlig

trocken in den Zylinder mit dem Quecksilberchlorid ein, der sich in langsamer Drehung befand. Die austretenden Gase hatten zunächst wieder ein Chlorcalciumrohr, dann zwei mit ungefähr 50 ccm Wasser gefüllte Waschflaschen zu passieren, worin das bei dem Prozess gebildete Chlorwasserstoffgas aufgefangen wurde, während der überschüssige Antimonwasserstoff direkt ins Freie geleitet wurde, um nicht davon belästigt zu werden. Es ist bei diesem Versuch unbedingt notwendig, die Luftfeuchtigkeit sorgfältig abzuschliessen, da durch dieselbe die entstehenden Zwischenprodukte zersetzt werden und dadurch die Entstehung des Quecksilberantimonids verhindert wird. Der Zusatz des Sandes und der Glasstäbe hat den Zweck, dem durchstreichenden Antimonwasserstoff eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten und gleichzeitig zu verhindern, dass sich das spezifisch schwere Quecksilberchlorid an den Wandungen des Glaskörpers festsetzt.

Das Endergebnis der Reaktion lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



$$2SbH^3 + 3HgCl^2 = Sb^2Hg^3 + 6HCl.$$

Nach Beendigung der Reaktion hat man das Quecksilber des angewendeten Sublimats quantitativ als Quecksilberantimonid in dem Glaskörper, während alles Chlor sich als Chlorwasserstoff in den Absorptionsgefässen befindet.

Die gegenseitige Einwirkung von Antimonwasserstoff auf das Quecksilberchlorid findet indessen offenbar nicht direkt im Sinne obiger Gleichung statt; lässt man nämlich einen sehr schwachen Strom von Antimonwasserstoff einwirken, so sieht man, dass der weisse Inhalt des Glaszylinders nach wenigen Augenblicken eine gelbe Farbe annimmt, die bei längerer Dauer der Einwirkung allmählich dunkler wird und schliesslich durch Braun in Schwarz übergeht. Diese nicht näher untersuchten, wahrscheinlich chlorhaltigen gefärbten Zwischenprodukte sind sehr leicht zersetzlich und konnten nicht getrennt dargestellt werden.

Die vollständige Umwandlung des Quecksilberchlorids in Quecksilberantimonid geht nur sehr langsam vor sich, da, wie leicht ersichtlich, ein grosser Teil des Antimonwasserstoffs unverbraucht den Apparat verlässt, auch werden die Quecksilberchloridteilchen mit einem Mantel von Sb^2Hg^3 umhüllt, der nur langsam durch die infolge der Rotation stattfindende Reibung entfernt wird. Mehr als 5 g Quecksilberchlorid lassen sich an einem Tage nicht in das Antimonid umsetzen.

Um sich zu überzeugen, dass die Reaktion zu Ende geführt sei, titrierte ich jedesmal die aufgefangene Salzsäure mit N.-Kalilauge. Bei Anwendung von je 2,71 g Sublimat verbrauchte ich z. B. 19,95

und 19,90 ccm N.-Kalilauge, statt der berechneten 20 ccm, oder fand, auf HCl umgerechnet:

Berechnet:	Gefunden:
HCl = 0,7300 g	0,728175 g; 0,72635 g.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Zylinderinhalt mit absolutem Alkohol gewaschen und dann im Vakuum über Aetzkalk getrocknet. Häufig zeigte sich im Waschalkohol eine weissliche Trübung, welche auf Zusatz von etwas Salzsäure wieder verschwand und jedenfalls aus Spuren von Antimonverbindungen bestand, wie mit Schwefelwasserstoff gezeigt werden konnte; Quecksilber konnte in den Waschwässern nicht mehr nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und Quecksilbers erhitzte ich eine ungefähr abgewogene Menge des Antimonquecksilber-Sandgemisches, etwa 2—3 g, mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange, bis der graue Bodensatz eine rein weisse Farbe angenommen hatte. Nun wurde mit Ammoniak stark übersättigt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelquecksilber nach Denner[1]) jodometrisch bestimmt, im Filtrat aber das Antimon, nach dem Eindampfen und Oxydieren als Sb^2O^4 gewogen.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. Aus 3 g des Gemisches erhielt ich 0,2199 g Sb^2O^4 = 0,1736 g Sb.
   Das Schwefelquecksilber erforderte 43,36 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung = 0,4336 g Hg
   Mithin zur Analyse verwendet 0,6072 g Sb^2Hg^3.
2. Aus 1,5 g des Gemisches erhielt ich 0,1026 g Sb^2O^4 = 0,0810 g Sb.
   Das HgS erforderte zur Titration 20,15 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung = 0,2015 g Hg.
   Folglich analysiert: 0,2825 g Sb^2Hg^3.

Berechnet für Sb^2Hg^3:	Gefunden: 1.	2.
Sb = 28,57 %	28,59	28,67 %
Hg = 71,43 %	71,41	71,33 %.

Leitet man Antimonwasserstoff über reines, nicht mit Sand gemischtes, trockenes Quecksilberchlorid, so findet anfangs ebenfalls Einwirkung statt, nach kurzer Zeit aber legt sich das Salz, wohl veranlasst durch das energisch Wasser anziehende Chlorwasserstoffgas, fest an die inneren Glaswände an, sodass dann alles folgende Antimonwasserstoffgas den Apparat ungenützt passiert. Nach diesen Erfahrungen wandte ich behufs Darstellung von reinem Quecksilberantimonid an Stelle der Sandmischung eine solche mit Zucker an. Aus dem Reaktionsprodukt wurde der Zucker mit warmem 50 %igem Alkohol ausgewaschen und das Antimonquecksilber im Vakuum getrocknet.

---

1) Pharm. Zentralh. 1888, 207.

Das Quecksilberantimonid ist ein dunkelgraues, schweres Pulver, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konzentrierte Salpetersäure löst in der Wärme das Quecksilber als Nitrat, während das Antimon grösstenteils zu Tetroxyd oxydiert wird. Beim Erhitzen im Probierrohr sublimiert das Quecksilber, während das Antimon zu Antimontrioxyd verbrennt, das sich in schönen, spiessigen Krystallen an den Gefässwänden ansetzt.

In dem Gemisch mit Sand ist das Quecksilberantimonid sehr beständig; auch an feuchter Luft hält es sich lange Zeit unverändert. Das reine Antimonquecksilber dagegen scheint zur Zersetzung zu neigen; mit Hilfe der Lupe liessen sich in einem einige Zeit aufbewahrten Präparate kleine Quecksilberkügelchen erkennen. Zur Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuche habe ich stets das mit Sand bereitete Quecksilberantimonid verwendet.

II. Einwirkung von Antimonquecksilber auf Aethyljodid.

Tetraäthylstiboniumquecksilberjodid: $Sb(C^2H^5)^4J + HgJ^2$.

10 g Antimonquecksilber wurden mit 25 g Aethyljodid im Druckrohr eingeschmolzen und im Dampf von siedendem Anilin so lange erhitzt, bis die überstehende Schicht des Jodalkyls eine intensiv gelbe Farbe angenommen hatte. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Jodwasserstoff sowie ein brennbares Gas. Das Reaktionsprodukt wurde durch Auswaschen mit Aether von beigemischtem Quecksilberjodid befreit. Wässerige Jodkaliumlösung liess sich zu diesem Zwecke nicht verwenden, weil dadurch eine Zersetzung unter Bildung eines braunen, schmierigen Oeles stattfand. Das von Aether Ungelöste wurde dann so oft mit siedendem Alkohol ausgezogen, bis dieser ungefärbt abfloss; beim Erkalten schieden die alkoholischen Auszüge ein klein krystallinisches Pulver ab, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde.

Die erhaltenen Krystalle des Tetraäthylstiboniumquecksilberjodids besassen eine weisslich-gelbe Farbe. Sie waren unlöslich in Wasser und in Aether, in kaltem Alkohol lösten sie sich schwer auf, leicht in siedendem Alkohol und in Aceton. Ihr Schmelzpunkt lag bei 93—95°.

Das Quecksilber wurde als HgS gefällt und gewogen. Das Jod bestimmte ich in folgender Weise: Der alkoholischen Lösung der Substanz fügte ich feuchtes Silberoxyd hinzu und erwärmte auf dem Wasserbade, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden war. Der Niederschlag wurde nun auf gewogenem Filter gesammelt, HgO und Ag^2O mit warmer verdünnter Salpetersäure entfernt und das Jodsilber zur Wägung gebracht.

Bei der Analyse lieferten:

1.	0,3553 g Substanz	0,1002 g HgS	=	0,08638 g Hg.
2.	0,4059 „ „	0,1143 „ „	=	0,09855 „ „
3.	0,1240 „ „	0,1064 „ AgJ	=	0,0578 „ J.

Berechnet für $Sb(C^2H^5)^4J + HgJ^2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Hg = 24,51 %	24,32	24,28	— %
J = 46,58 %	—	—	46,61 %.

Tetraäthylstiboniumchlorid: $Sb(C^2H^5)^4Cl$.

Die alkoholische Lösung des Tetraäthylstiboniumquecksilberjodids lieferte, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, die freie Base, deren Lösung mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft wurde. Beim freiwilligen Verdunsten hinterblieben kleine, farblose, äusserst hygroskopische Krystalle von der Form des Kochsalzes. Der leichten Löslichkeit halber konnte das Salz nicht in dem Zustande der Reinheit erhalten werden, um es analysieren zu können.

Tetraäthylstiboniumjodid: $3 Sb(C^2H^5)^4J + H^2O$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz wurde mit Alkohol angerieben und auf dem Wasserbade mit feuchtem Silberoxyd erwärmt. Die nach dem Erkalten filtrierte, möglichst konzentrierte Lösung wurde mit Jodwasserstoff genau neutralisiert und dann ein Tropfen Ammoniak zugefügt. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator über Aetzkalk schieden sich weisse, glänzende, bis 2 cm lange Nadeln aus, die durch Absaugen und Auswaschen mit Aether von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie waren leicht löslich in Wasser und in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether. Erhitzt, beginnen sie bei 150° unter Dunkelfärbung sich zu zersetzen.

1. 0,1255 g im Exsiccator getrockneter Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0017 g.
2. 0,1513 g lieferten 0,0964 g AgJ = 0,05209 g J.
3. Dieselbe Menge Substanz verbrauchte 4,1 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung = 0,0520085 g Jod.

Berechnet für $3 Sb(C^2H^5)^4J + H^2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H^2O = 1,63 %	1,36	—	— %
J = 34,33 %	—	34,42	34,36 %.

Tetraäthylstiboniumquecksilberchlorid: $Sb(C^2H^5)^4Cl + 4 HgCl^2$.

Auf Zusatz eines grossen Ueberschusses gesättigter, wässeriger Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Tetraäthylstiboniumchlorids fiel ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es schieden sich

kleine, weisse Octaëder aus, die leicht löslich waren in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt lag bei 141—142°.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

1. 0,2158 g Substanz ergaben 0,1485 g HgS = 0,1280 g Hg,
   0,04533 „ Cl (an Hg gebunden),
   0,05117 „ Gesamt-Cl.
2. 0,2421 g Substanz ergaben 0,1665 g HgS = 0,1435 g Hg,
   0,05100 „ Cl (an Hg gebunden),
   0,05733 „ Gesamt-Cl.

Berechnet für $Sb(C^2H^5)^4Cl + 4HgCl^2$:	Gefunden: 1.	2.
Hg = 59,07 %	59,31	59,27 %
Cl (an Hg) = 20,91 %	21,01	21,06 %
Gesamt-Cl = 23,52 %	23,71	23,68 %.

Tetraäthylstiboniumgoldchlorid: $Sb(C^2H^5)^4Cl, AuCl^3 + \frac{1}{2} H^2O$.

Das Doppelsalz wurde erhalten durch Versetzen der Tetraäthylstiboniumchloridlösung mit konzentrierter Goldchloridlösung. Es schieden sich in der Kälte gelbe nadelförmige Krystalle aus, die häufig sich zu Blättchen aneinandergelagert hatten. Sie wurden wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht umkrystallisiert, sondern nach dem Absaugen sorgfältig mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann nach dem Trocknen sofort analysiert. Sie waren löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Aether. Erhitzt, färben sie sich bei ungefähr 150° braun, um bei 178° zu schmelzen.

Da sich das Gold durch einfaches Glühen nicht bestimmen liess, so löste ich die gewogene Substanz in alkoholhaltigem Wasser, fügte Salzsäure und dann Ferrosulfatlösung hinzu und erwärmte einige Stunden auf 50—60°. Das abgeschiedene Gold wurde gesammelt, getrocknet und gewogen.

0,2027 g Substanz lieferten 0,0648 g Au.

0,2820 g der exsiccatortrockenen Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0037 g Wasser.

Berechnet für $Sb(C^2H^5)^4Cl, AuCl^3 + \frac{1}{2} H^2O$:	Gefunden:
Au = 33,75 %	33,74 %
H^2O = 1,54 %	1,31 %.

Tetraäthylstiboniumplatinchlorid: $[Sb(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$.

Beim Vermischen konzentrierter Lösungen des Tetraäthylstiboniumchlorids mit Platinchlorid fiel das Doppelsalz als orangegelber Niederschlag. Beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser schied es sich in prächtigen, grossen, gelbroten Oktaëdern ab, die schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heissem salz-

säurehaltigen Wasser und Aceton sind. In Aether sind sie unlöslich. Erhitzt, zersetzt sich die Substanz bei 141°. Bei dem Versuch, das Platin und gleichzeitig das Chlor durch Zerstören der Substanz mit Natriumkarbonat im Rohr zu bestimmen, hinterblieb beim Glühen im Tiegel eine antimonhaltige Masse; auch die Chlortitrationen gaben keine übereinstimmenden Zahlen. Daher fällte ich das Platin als Ammoniumplatinchlorid und bestimmte darin das Platin durch Glühen.

Hierbei lieferten 0,1248 g Substanz 0,02776 g Pt.

Berechnet für $[Sb(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$:	Gefunden:
Pt = 22,14 %	22,24 %.

III. Zum Vergleich aus Triäthylstibin hergestellte Tetraäthylstiboniumverbindungen.

Tetraäthylstiboniumjodid: $3\,Sb(C^2H^5)^4J + H^2O$.

Nachdem die Analysen meiner aus Quecksilberantimonid und Jodäthyl erhaltenen Verbindungen diese als Tetraäthylstiboniumverbindungen kennen gelehrt hatten, lag es mir ob, sie durch Vergleich mit den bekannten Tetraäthylstiboniumderivaten zu identifizieren. Ich stellte mir daher nach den Angaben von Loewig und Schweizer[1]) Tetraäthylstiboniumjodid dar. Das dazu als Ausgangsmaterial benötigte Antimonkalium gewann ich in der Weise, dass ich ein inniges Gemisch von 200 g sehr fein gepulvertem Antimon und 250 g Weinstein in einem hessischen Tiegel erst bis zur Verkohlung des Weinsteins gelinde, dann noch ein bis zwei Stunden zur Weissglut erhitzte. Nach dem völligen Erkalten hatte sich das Antimonkalium am Boden als schwere, im Innern krystallinische Masse abgeschieden, bedeckt von einer grünen, stark kaliumkarbonathaltigen Schlacke. An der Luft wird es sofort unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt; der Gehalt an Kalium wurde bestimmt, indem eine gewogene Menge mit Wasser zersetzt, und im Filtrat das entstandene Kaliumhydroxyd mittels $^1/_{10}$-N.-Salzsäure titriert wurde. Ich fand etwa 7 % K.

Zur Darstellung des Tetraäthylstiboniumjodids wurden 25 g Antimonkalium mit der doppelten Gewichtsmenge Sand zu einem staubfeinen Pulver zerrieben, sofort in ein kleines, etwa 100 ccm fassendes, trockenes Kölbchen gebracht und soviel Aethyljodid in kleinen Portionen zugegeben, dass die ganze Masse damit durchtränkt war. Es tritt heftige Reaktion ein, sodass das Jodäthyl von selbt ins Sieden gerät. Wir haben dann zur Vollendung der Reaktion noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann aus dem

[1]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 315, 338; **97**, 322.

Sandbade der Destillation unterworfen. Zuerst geht überschüssiges Jodäthyl über, später folgt Triäthylstibin. Die Destillate wurden direkt in mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzröhren unter Wasser aufgefangen, die Röhren verschmolzen und 2—3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Teil des Tetraäthylstiboniumjodids in schönen weissen Nadeln abgeschieden, der Rest war in dem überstehenden Wasser gelöst. Die Krystalle wurden zur Entfernung des Aethyljodids mehrmals mit Aether gewaschen und dann vor Licht geschützt im Vakuum über Aetzkalk getrocknet. Sie glichen in allen ihren Eigenschaften dem aus Quecksilberantimonid dargestellten Jodid.

Bei der Analyse lieferten 0,2610 g Substanz 0,1662 g AgJ = 0,0898 g J.

0,3154 g der exsiccatortrockenen Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0054 g Wasser.

Berechnet für $3\,Sb(C^2H^5)^4J + H^2O$:	Gefunden:
J = 34,33 %	34,40 %
H^2O = 1,63 %	1,70 %.

Tetraäthylstiboniumquecksilberjodid: $Sb(C^2H^5)^4J + HgJ^2$.

Als ich ein Gemisch molekularer Mengen von Tetraäthylstiboniumjodid und Quecksilberjodid in einem Druckrohr mit Jodäthyl übergoss, in der Absicht, die Mischung im Anilinbade zu erhitzen, um dadurch zu dem Quecksilberjodiddoppelsalze zu gelangen, färbte sich das rote Gemisch schon in der Kälte fast momentan gelb, sobald das Jodäthyl dazutrat. Auch beim Uebergiessen mit Alkohol trat dieselbe Erscheinung ein. Da ich in dem gelb gewordenen Produkt das Quecksilberjodiddoppelsalz vermutete, so krystallisierte ich es mehrmals aus heissem Alkohol um. Ich erhielt in der That die kleinen, weisslichgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 94°.

0,5009 g Substanz gaben 0,1426 g HgS = 0,1229 g Hg.

Berechnet für $Sb(C^2H^5)^4J + HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 24,51 %	24,54 %.

Tetraäthylstiboniumquecksilberchlorid: $Sb(C^2H^5)^4Cl + 4HgCl^2$.

Durch Behandeln des Tetraäthylstiboniumjodids mit feuchtem Silberoxyd erhielt ich die freie Base, die mit Salzsäure neutralisiert, nach dem Eindampfen das Chlorid als sehr hygroskopische Würfel lieferte; auf Zusatz eines grossen Ueberschusses gesättigter Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Tetraäthylstiboniumchlorids fiel das Doppelsalz als weisser Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert wurde. Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit meinem Vergleichspräparate überein, der Schmelzpunkt lag bei 139°.

Bei der Analyse lieferten 0,4713 g Substanz 0,3231 g HgS = 0,2786 g Hg, 0,09892 g Cl (an Hg gebunden) und 0,11122 g Gesamtchlor.

Berechnet für $Sb(C^2H^5)^4Cl + 4\,HgCl^2$:		Gefunden:
Hg	= 59,07 %	59,11 %
Cl (an Hg)	= 20,91 %	20,98 %
Gesamtchlor	= 23,52 %	23,60 %.

Tetraäthylstiboniumgoldchlorid: $Sb(C^2H^5)^4Cl \cdot AuCl^3 + {}^1/_2H^2O$.

Beim Zusammengiessen der Chloridlösung mit Goldchlorid scheidet sich die Doppelverbindung als gelbes, krystallinisches Pulver ab, das seiner leichten Zersetzlickeit wegen nicht umkrystallisiert werden konnte. Es wurde daher mit verdünntem Alkohol gut gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei dem aus Sb^2Hg^3 hergestellten Salz. Erhitzt färbt es sich etwa bei 150° dunkel, der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

Die Analyse lieferte aus 0,3737 g Substanz 0,1265 g Au.

0,2296 g verloren, bei 100° getrocknet, 0,0033 g an Gewicht.

Berechnet für $Sb(C^2H^5)^4Cl \cdot AuCl^3 + {}^1/_2H^2O$:		Gefunden:
Au	= 33,75 %	33,85 %
H^2O	= 1,54 %	1,44 %.

Tetraäthylstiboniumplatinchlorid: $[Sb(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$.

Das Tetraäthylstiboniumplatinchlorid wurde durch Fällen der wässerigen Lösung des Chlorids mit Platinchloridlösung als gelber Niederschlag erhalten, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Es bildet gelbrote, bei 141° sich zersetzende, prächtige Oktaëder, die sich gegen Lösungsmittel genau wie das Vergleichspräparat verhalten.

0,1395 g Substanz lieferten 0,03106 g Pt.

Berechnet für $[Sb(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$:		Gefunden:
Pt	= 22,14 %	22,22 %.

Durch diese Versuche ist die Identität der aus Jodäthyl und Quecksilberantimonid erhaltenen Verbindungen mit den von Loewig und Schweizer beschriebenen Tetraäthylstiboniumderivaten erwiesen. Unser Verfahren bietet demnach eine neue Methode zur Darstellung quaternärer Stiboniumverbindungen. Wir haben die Anwendbarkeit der Methode weiter noch an dem Beispiel des Propyljodids geprüft und die bisher noch nicht beschriebenen Tetrapropylstiboniumverbindungen zum Vergleiche auch aus Antimonkalium bezüglich Tripropylstibin dargestellt.

IV. Einwirkung von Antimonquecksilber auf Propyljodid.

Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid: $Sb(C^3H^7)^4J + HgJ^2$.

5 g Quecksilberantimonid wurden mit etwas mehr als der doppelten Menge Propyljodid in ein Druckrohr eingeschmolzen und zunäschst drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Da hierdurch eine Reaktion nicht eingetreten war, wurde das Rohr zunächst bei 120°, dann bei 150° im Bombenofen erhitzt, ohne dass ein anderes Ergebnis erzielt wurde. Erst nachdem ich das Rohr drei Stunden auf 180° erhitzt hatte, zeigte sich ein grosser Teil seines Inhaltes in eine gelbrote, krystallinische Masse verwandelt. Der Erfolg dieser Operation hängt indessen so erheblich von der Dauer und Höhe des Erhitzens ab, dass wir nach einer Anzahl misslungener Versuche dazu übergingen, das Erhitzen der Einschmelzrohre in Anilindampf vorzunehmen. Man hat dabei den Vorteil, dass die Temperatur genau inne gehalten wird und dass man die einzelnen Phasen der Reaktion mit Leichtigkeit beobachten kann.

Nach halbstündigem Erhitzen, vom Sieden des Anilins an gerechnet, zeigte sich in dem mittleren Teil der Sand-Amalgamschicht ein gelber Ring, der sich allmählich nach oben und unten hin weiter ausdehnte; gleichzeitig nahm das überstehende Propyljodid eine intensiv gelbe Farbe an. Das Erhitzen wurde beendet, sobald sich im unteren Teile des Rohres ein brauner Farbenton zu zeigen begann. Die Zeitdauer bis zur Vollendung der Reaktion war sehr wechselnd und schwankte bei denselben Gewichtsmengen zwischen 1 bis 3 Stunden. Wahrscheinlich hängt das von der mehr oder minder feinen Verteilung des Quecksilberantimonids ab. Beim Oeffnen der Rohre entwich etwas Jodwasserstoff und ein übelriechendes Gas, das schwerer war als Luft und mit leuchtender, stark russender Flamme brannte.

Der feste Teil des Rohrinhaltes zeigte zu unterst eine grünlich gelbe krystallinische Schicht, darüber eine gelbe, mit einzelnen roten Krystallen durchsetzte Schicht, welche beim Berühren mit einem Glasstabe rot wurde und also wohl zum grössten Teil Quecksilberjodid war; sie wurde von reinem Sand überdeckt.

Das überschüssige Propyljodid, in dem sich bisweilen gelbe Krystalle zeigten, wurde abgegossen, um bei der nächsten Operation von neuem verwendet zu werden. Der Rückstand im Rohr wurde zunächst zur Entfernung des Propyljodids zwei bis dreimal mit wenig Aether, dann zur Entfernung des Quecksilberjodids mit wässeriger Jodkaliumlösung, schliesslich mit Wasser gewaschen; das Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid wurde nun mit siedendem Alkohol gelöst und aus demselben Lösungsmittel wiederholt umkrystallisiert.

Es bildet glänzende, gelbe, säulenförmige Krystalle, welche sich leicht in Aceton, nicht in Wasser und in Aether lösen. Mit absolutem Alkohol gelinde erwärmt, schmelzen sie zu einer gelben, öligen Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Erhitzen mit intensiv gelber Farbe in dem Alkohol löst. Der Schmelzpunkt des Salzes ist 103,5°.

Das Quecksilber wurde aus der warmen alkoholischen Lösung des Salzes mit Schwefelwasserstoff gefällt und als HgS gewogen. Im Filtrate wurde der freie Jodwasserstoff alkalimetrisch, sodann das Gesamtjod nach Volhard titriert.

1. 0,6321 g Substanz lieferten 0,1688 g HgS = 0,1455 g Hg, 0,18396 g J (an Hg gebunden) und 0,27566 g Gesamtjod.

2. 0,4876 g Substanz gaben 0,1306 g HgS = 0,1126 g Hg, 0,1410 g J (an Hg gebunden) und 0,2125 g Gesamtjod.

Berechnet für		Gefunden:	
$Sb(C^3H^7)^4J + HgJ^2$:		1.	2.
Hg	= 22,91 %	23,02	23,09 %
J an Hg	= 29,09 %	29,10	28,92 %
Gesamtjod	= 43,64 %	43,61	43,58 %.

Tetrapropylstiboniumhydroxyd: $Sb(C^3H^7)^4OH$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz wurde in warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit feuchtem Silberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die zuerst gelbe Lösung wurde zunächst weisslich getrübt, nach etwa halbstündigem Erwärmen war sie klar und farblos geworden. Beim Verdunstenlassen hinterblieb die Base als stark hygroskopische, widerwärtig riechende, an der Luft begierig Kohlensäure anziehende Masse, die nicht zur Analyse einlud. Die wässerige Lösung der Base wurde mit Salzsäure neutralisiert und von der geringen Menge ausgeschiedenen Chlorsilbers abfiltriert. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure hatten sich aus der öligen, in ihrem Geruch an alten Thran erinnernden Mutterlauge wenige, bis 2 cm lange nadelförmige Krystalle abgeschieden, welche indessen so hygroskopisch waren, dass ich von einer Analyse Abstand nehmen musste.

Tetrapropylstiboniumquecksilberchlorid: $Sb(C^3H^7)^4Cl + HgCl^2$.

Auf Zusatz einer kaltgesättigten wässerigen Quecksilberchloridlösung zu der wässerigen Lösung des Tetrapropylstiboniumchlorids entstand eine weissliche Trübung, die sich jedoch beim Umschwenken sofort wieder löste. Erst als ein sehr grosser Ueberschuss von Quecksilberchlorid zugegeben war, fiel ein kleinkrystallinischer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert wurde. Dann bildete er kleine, sehr weisse, bis 5 mm lange seideglänzende Nädelchen, die leicht löslich waren in Alkohol und Aceton,

fast unlöslich in Aether. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung erhielt ich derbe, schwere Krystalle. Mit Wasser gelinde erwärmt, schmelzen sie zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit, in heissem Wasser sind sie leicht löslich. Die Krystalle schmelzen unscharf bei 120—121°.

Bei der Analyse erhielt ich die Werte für Quecksilber und Chlor nach dem bei dem Quecksilberjodiddoppelsalz befolgten Gange. Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurde der vordere Teil des Verbrennungsrohres mit Asbest und Blattgold gefüllt, um zu verhindern, dass Quecksilber in den Chlorcalciumapparat übergerissen wurde. Die Bestimmung des Antimons wurde folgendermafsen ausgeführt. Die Substanz wurde mit 8 Teilen Kaliumdichromat und 40 Teilen 60%iger Schwefelsäure zwei Stunden im mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen erhitzt. Die nach dem Erkalten völlig klare Lösung wurde, um überschüssiges Kaliumdichromat zu reduzieren, mit schwefliger Säure behandelt, nach dem Verjagen der letzteren mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und sodann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelantimon wurde von dem Schwefelquecksilber mit gelbem Schwefelammon getrennt und in üblicher Weise als Antimontetroxyd bestimmt.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. 0,4414 g Substanz gaben 0,1708 g HgS = 0,1472 g Hg, 0,0528 g Cl (an Hg gebunden) und 0,0785 g Gesamtchlor.

2. 0,3885 g Substanz gaben 0,1509 g HgS = 0,1301 g Hg, 0,04643 g Cl (an Hg) und 0,06939 g Gesamtchlor.

3. 0,2874 g Substanz lieferten 0,2503 g CO^2 und 0,1172 g H^2O.

4. 0,1678 g Substanz lieferten 0,1466 g CO^2 und 0,0725 g H^2O.

5. 0,9701 g Substanz lieferten 0,2396 g Sb^2O^4 = 0,1891 g Sb.

Berechnet für $Sb(C^3H^7)^4Cl + HgCl^2$:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
Hg	= 33,42 %	33,36	33,49	—	—	—
Cl (an Hg)	= 11,87 %	11,96	11,95	—	—	—
Cl (Gesamt-)	= 17,79 %	17,78	17,86	—	—	—
C	= 24,06 %	—	—	23,75	23,83	—
H	= 4,68 %	—	—	4,53	4,79	—
Sb	= 20,05 %	—	—	—	—	19,49.

Tetrapropylstiboniumgoldchlorid: $Sb(C^3H^7)^4Cl + AuCl^3$.

Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chlorids Goldchlorid, so fällt ein gelber Niederschlag, der aus 80%igem Alkohol in schönen gelben, bis 2 cm langen, sehr feinen Nädelchen krystallisiert. Das Salz ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und warmem Alkohol; in Aether löst es sich nur in sehr geringer Menge; unter warmem

Wasser schmilzt es zu gelben Tröpfchen, die sich nicht darin auflösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°. Das Gold lässt sich durch einfaches Glühen nicht bestimmen, da es antimonhaltig hinterbleibt. Es wurde daher nochmals in Königswasser gelöst und durch Fällen mit Ferrosulfat gereinigt.

0,6494 g Substanz lieferten nunmehr 0,2040 g Au.

Berechnet für $Sb(C^3H^7)^4AuCl^4$:	Gefunden:
Au = 31,23 %	31,40 %.

Tetrapropylstiboniumplatinchlorid: $[Sb(C^3H^7)^4Cl]^2PtCl^4$.

In der konzentrierten wässerigen Lösung des Tetrapropylstiboniumchlorids entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein gelber krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser derbe, gelbrote, oktaëdrische Krystalle lieferte. Dieselben sind leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, so gut wie unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung bei 133°. Das Platin konnte durch einfaches Verglühen nicht bestimmt werden. Es wurde daher als Schwefelplatin gefällt und als Platin gewogen, im Filtrat aber die gebildete Salzsäure alkalimetrisch bestimmt.

Aus 0,4908 g Substanz erhielt ich 0,0972 g Pt und 0,06993 g Cl.

Berechnet für $[Sb(C^3H^7)^4Cl]^2PtCl^4$:		Gefunden:
Pt	= 19,64 %	19,80 %
Cl (an Pt)	= 14,29 %	14,25 %.

Tetrapropylstiboniumpikrat: $Sb(C^3H^7)^4O \cdot C^6H^2(NO^2)^3$.

Das Pikrat entsteht auf Zusatz von konzentrierter wässeriger Pikrinsäurelösung zur Lösung der Propylbase als gelbliches Pulver. Aus 20 %igem Alkohol umkrystallisiert, stellt es kleine, gelbe, nadelförmige Krystalle dar vom Schmelzpunkt 67,5°. Das Salz löst sich in Aceton, und beim Erwärmen in Wasser, Alkohol und Aether leicht auf. Auf dem Platinblech schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, um bei stärkerem Erhitzen zu verpuffen.

Bei der Analyse lieferten 0,1368 g Substanz 9,75 ccm feuchten N bei 21° und 763 mm.

Berechnet für $C^{18}H^{30}O^7N^3Sb$:	Gefunden:
N = 8,09 %	8,14 %.

V. Zum Vergleiche aus Tripropylstibin hergestellte Tetrapropylstiboniumverbindungen.

Tetrapropylstiboniumjodid: $Sb(C_3H_7)^4J$.

Die Darstellung des Tetrapropylstiboniumjodids unternahm ich in ganz analoger Weise nach der Methode von Löwig und Schweizer, wie es oben für die Aethylverbindung beschrieben wurde, um nicht

nur meine Propylderivate als quaternäre Stiboniumverbindungen zu identifizieren, sondern zugleich auch festzustellen, dass die Anwendbarkeit jener Methode nicht auf die Herstellung der Methyl- und Aethylderivate beschränkt ist. Der Verlauf der Reaktion ist dem bei der Herstellung des Tetraäthylstiboniumjodids ganz analog, nur etwas weniger energisch. Dem im Wasserbade erhitzten Reaktionsprodukt konnten durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser reichliche Mengen des gebildeten Tetrapropylstiboniumjodids entzogen werden, ohne dass es gelungen wäre, dieses leicht lösliche und leicht zersetzliche Salz in analysenreinem Zustande zu erhalten. Es wurde daher ein Teil der Lösung desselben zur Herstellung des Quecksilberjodiddoppelsalzes verwendet, der Rest wurde mit Silberoxyd in die Lösung der Base verwandelt, die zur Gewinnung der übrigen Derivate diente.

Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid: $Sb(C^3H^7)^4J + HgJ^2$.

Auf Zusatz einer alkoholischen Quecksilberjodidlösung zu wässeriger Tetrapropylstiboniumjodidlösung fiel ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit kaltem Alkohol von überschüssigem Quecksilberjodid befreit wurde. Beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich das Salz in schönen, gelben, säulenförmigen Krystallen, die in ihren Eigenschaften völlig dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Quecksilberjodiddoppelsalz glichen. Der Schmelzpunkt lag bei 102—103°.

0,5246 g Substanz lieferten 0,1401 g HgS = 0,1208 g Hg.

Berechnet für $Sb(C^3H^7)^4J + HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 22,91 %	23,03 %.

Tetrapropylstiboniumquecksilberchlorid: $Sb(C^3H^7)^4Cl + HgCl^2$.

Es wurde in der oben beschriebenen Weise gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das Salz schmolz unscharf bei 120—121°. Die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften waren die des aus Sb^2Hg^3 gewonnenen Salzes.

0,5195 g Substanz lieferten 0,2010 g HgS = 0,17327 g Hg, 0,06151 g Cl (an Hg gebunden) und 0,09268 g Gesamtchlor.

Berechnet für $Sb(C^3H^7)^4Cl + HgCl^2$:		Gefunden:
Hg	= 33,42 %	33,35 %
Cl (an Hg)	= 11,87 %	11,84 %
Gesamt-Cl	= 17,79 %	17,84 %.

Tetrapropylstiboniumgoldchlorid: $Sb(C^3H^7)^4Cl + AuCl^3$.

Aus 80%igem Alkohol umkrystallisiert, bildet es prächtige, gelbe, bei 98° schmelzende Nadeln, welche dem Kontrollpräparate völlig glichen. Bei der Goldbestimmung lieferten 0,2105 g Substanz 0,06561 g Gold.

Berechnet für $Sb(C^3H^7)^4AuCl^4$:	Gefunden:
Au = 31,23 %	31,17 %.

Tetrapropylstiboniumplatinchlorid: $[Sb(C^3H^7)^4Cl]^2PtCl^4$.

In der Lösung des Tetrapropylstiboniumchlorids entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein orangefarbener Niederschlag, der nach dem Absaugen aus salzsäurehaltigem Wasser, das ein Zehntel seines Volumens Alkohol enthielt, umkrystallisiert wurde. Das Salz schied sich beim Erkalten in schönen, rötlichen Nadeln ab, deren Löslichkeitsverhältnisse dieselben waren, wie bei dem Platinsalz der aus Quecksilberantimonid erhaltenen Verbindung. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 133°.

0,1615 g Substanz lieferten 0,03161 g Pt.

Berechnet für $[Sb(C^3H^7)^4Cl]^2PtCl^4$:	Gefunden:
Pt = 19,64 %	19,57 %.

Tetrapropylstiboniumpikrat: $Sb(C^3H^7)^4O \cdot C^6H^2(NO^2)^3$.

Das aus der Lösung der Base mit Pikrinsäure gefällte Pikrat bildete, aus 20 % igem Alkohol umkrystallisiert, gelbe, glänzende, blätterige Krystalle, welche bei 67,5° schmolzen und im übrigen dem Vergleichspräparat in jeder Beziehung glichen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1089 g Substanz 7,3 ccm feuchten Stickstoff bei 8° und 749 mm.

Berechnet für $SbC^{18}H^{30}N^3O^7$:	Gefunden:
N = 8,09 %	7,97 %.

Bonn, den 28. Februar 1900.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

129. Ueber die Alkaloide der Samen von Anagyris foetida.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 20. IX. 1899.)

Anagyris foetida ist eine in Südfrankreich, Algier, sowie in den sonstigen Küstenländern des Mittelmeeres wildwachsende Papilionacee, welche sich in allen ihren Teilen, namentlich beim Reiben, durch einen unangenehmen Geruch kennzeichnet. Die Blätter und die Samen dieser Pflanze sollen nach Angaben von X. Landerer in Griechenland als Volksheilmittel, speziell als Brech- und Abführmittel, Verwendung finden.

Ueber die Bestandteile der Anagyrispflanze im allgemeinen und der Anagyrisblätter im besonderen, ist bisher nichts bekannt. Bezüglich der Anagyrisrinde findet sich in der Realencyclopädie der Pharmazie eine Notiz, dass dieselbe den Giftstoff der Cytisusarten, das Cytisin, enthalten soll. Auf welchen Autor diese Angabe zurückzuführen ist, habe ich nicht in Erfahrung bringen können.

Auch die Kenntnis der Bestandteile der Anagyrissamen, welche von den verschiedenen Teilen der Anagyrispflanze verhältnismässig noch am eingehendsten untersucht sind, war bisher noch eine sehr lückenhafte. Das einzig Positive in den bezüglichen Angaben ist das, dass die Giftwirkung dieser Samen auf das Vorhandensein eines von Hardy und Gallois als „Anagyrin“ bezeichneten Alkaloids zurückzuführen ist. Die speziellen Angaben, welche sich in der Litteratur über dieses Alkaloid finden, sind jedoch voller Widersprüche.

N. Reale[1]) beschreibt das „Anagyrin“, welches er auf sehr umständlichem Wege aus den Samen von *Anagyris foetida* isolierte, als ein amorphes, hygroskopisches, sehr bitter schmeckendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther leicht löslich sein soll. Auch die Salze dieser Base sollen durch Mangel an Krystallisationsfähigkeit, sowie durch hygroskopische Eigenschaften ausgezeichnet sein. Aus den Analysen des Platin- und Golddoppelsalzes leitete Reale die an sich sehr unwahrscheinliche Formel $C^{11}H^{34}NO^{8}$ ab. Auch die Angaben, welche Reale über die sonstigen Bestandteile der Anagyrissamen macht, entbehren der wissenschaftlichen Genauigkeit. Es gilt dies sowohl für das fette Oel und den Zucker der Anagyrissamen, als auch für die beiden Anagyrisharze, von denen das eine, seines sauren Charakters wegen, als „Anagyrinsäure“ bezeichnet wurde.

Wertvoller als die fragmentarischen Arbeiten Reales, sind für die Kenntnis des Alkaloids der Anagyrissamen, die den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchungen von Hardy und Gallois[2]). Wenn es auch diesen Forschern nicht gelang, das Anagyrin selbst im krystallisierten Zustande zu erhalten, so stellten sie doch Salze und Doppelverbindungen desselben dar, welche durch ihre krystallisierte Beschaffenheit den Charakter chemischer Individuen trugen. Aus den Daten, welche Hardy und Gallois bei der Analyse dieser Abkömmlinge gewannen, leiteten sie die Formel $C^{14}H^{18}N^{2}O^{2}$ für das Anagyrin ab, ein Ausdruck, der nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit der von Reale für dieses Alkaloid acceptierten $C^{11}H^{34}NO^{8}$ zeigt.

1) Gazzet. chimic. 17, 325.
2) Compt. rend. 107, 247.

Aus den Arbeiten von Reale und von Hardy und Gallois geht nur das eine übereinstimmend hervor, dass in den Anagyrissamen nur eine, durch starke Giftwirkung ausgezeichnete Pflanzenbase, das Anagyrin, vorkommt. Von einem Gehalt an Cytisin ist dagegen in beiden, die Anagyrissamen betreffenden Arbeiten, nicht die Rede.

Bezüglich des Vorkommens von Cytisin in den Samen von *Anagyris foetida* ist mir nur eine, jedoch auf experimentelle Beobachtungen nicht gestützte Angabe in F. L. Strumpf, Syst. Handbuch der Arzneimittellehre, Berlin 1855, begegnet. Strumpf erwähnt B. 2, pag. 157 als aktives Prinzip der Samen von *Cytisus laburnum* das Cytisin als synonym mit Cytisusbitter und setzt hinzu, dass es sich auch noch in *Cytisus alpinus,* in *Anagyris foetida, Coronilla foetida* und in *Cassia Senna* finde. Dasselbe soll Erbrechen, Durchfall und heftige Zufälle erregen (R. Kobert, Arbeiten des pharmakolog. Institus Dorpat II, pag. 60).

Plugge[1]) giebt in seinen Studien über das Vorkommen von Cytisin im Pflanzenreiche an, dass dieses Alkaloid auch in den Samen von *Anagyris foetida* enthalten sei. Als Autoren führt Plugge hierbei Partheil und Cornevin an. Die Cornevin'schen Untersuchungen[2]) erstrecken sich jedoch nur auf den Cytisingehalt verschiedener Cytisusarten, von denen er eine grössere Anzahl als sehr giftig, andere als weniger gefährlich und einige sogar als vollständig giftfrei bezeichnet. Von *Anagyris foetida* ist jedoch in dieser Arbeit gar nicht die Rede. Das Gleiche ist auch der Fall in dem Buche Cornevin's „*Des plantes vénéneuses*, Paris 1887", wie mir Herr Professor Dr. R. Kobert in Rostock freundlichst mitteilte.

Nach diesen Darlegungen basieren die älteren Litteraturangaben über das Vorkommen von Cytisin in *Anagyris foetida* nur auf unkontrollierbaren Vermutungen; das Verdienst, die Existenz dieses Alkaloids in den Anagyrissamen einwandfrei experimentell nachgewiesen zu haben, gebührt somit zunächst A. Partheil (s. unten).

Das Anagyrin nahm die Aufmerksamkeit weiterer Kreise erst wieder in Anspruch, als dasselbe in Gestalt seines Hydrobromids von E. Merck im Jahre 1894 in den Handel gebracht und von Demselben von neuem auf die Giftwirkung dieses Alkaloids, auf Grund der physiologischen Untersuchungen von Bochefontaine und Gley und von Contrest, hingewiesen wurde.

Nach Bochefontaine und Gley ruft das Anagyrin bei Warmblütern Erbrechen, Schüttelfrost, Erlöschen der Muskelbewegung bis zur vollständigen

---

1) Dieses Archiv 1896, 692.

2) Compt. rend. 102, 777.

Parese, Verringerung der Respirationsbewegungen und schliesslichen Stillstand der Respiration und des Herzmuskels hervor. Bei Fröschen tritt am meisten das Erlöschen der Muskelbewegungen hervor, während das Herz noch lange nach Stillstand aller anderen Bewegungen fortarbeitet.

A. Contrest ergänzt obige Angaben dahin, dass das Anagyrin besonders giftig auf die Muskeln, das Herz und die Respiration einwirkt, so dass letztere durch grössere Gaben des Giftes gelähmt wird. Die Herzerscheinungen bestehen in einer Verminderung der absoluten Arbeitsleistung und einer sehr bedeutenden Beschleunigung der Herzschläge. Die arterielle Pression wird erhöht. Sämtliche Erscheinungen zeigen sich sowohl an intakten, als auch an kurarisierten Tieren, sowie auch an solchen, bei denen das verlängerte Mark reseziert oder zerstört worden ist. Chloralhydrat hebt die Anagyrinwirkung auf, was daraufhin zu deuten scheint, dass dieses Alkaloid auf die periphere Nervenganglie und nicht auf das zentrale Nervensystem einwirkt.

Für den Arzneigebrauch könnte das Anagyrin vielleicht bei jenen Herzleiden von Wert sein, in denen auf das Organ ein Anreiz ausgeübt und der arterielle Druck erhöht werden soll.

Die vorstehenden Angaben über die physiologische Wirkung des Anagyrins lassen eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Cytisins nicht verkennen. Auch in chemischer Beziehung schien, sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen, als auch in dem Verhalten gegen Eisenchlorid, welches Anagyrin- und Cytisinlösungen intensiv rot färbt, eine gewisse Verwandtschaft zwischen beiden Alkaloiden obzuwalten. Um den, nach den vorliegenden Litteraturangaben, von mir vermuteten Beziehungen des Anagyrins zum Cytisin eine experimentelle Grundlage zu geben, habe ich im Anschluss an die Cytisinuntersuchungen, welche in dem letzten Jahrzehnt auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium zur Ausführung gelangten, die Herren A. Partheil und L. Spasski im Jahre 1895[1]) mit einer weiteren Prüfung des Anagyrins betraut.

Es zeigte sich hierbei zunächst, dass das von E. Merck bezogene Anagyrinhydrobromid, welches vermutlich auch zu den physiologischen Untersuchungen von Bochefontaine und Gley und von Contrest gedient hatte, durchaus kein einheitliches Produkt bildete. Es gelang vielmehr ohne Schwierigkeit den Nachweis zu führen, dass das vorliegende Anagyrinhydrobromid mindestens zwei Alkaloide enthielt, von denen das eine sich als identisch mit dem Cytisin, das andere, welches von Partheil und Spasski als „Anagyrin" bezeichnet wurde, sich als eine neue Pflanzenbase erwies. Auch bei der direkten Verarbeitung der Anagyrissamen resultierten diese beiden Alkaloide.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1895.

Die Identität des Anagyris-Cytisins mit dem Cytisin anderer Provenienz wurde von Partheil und Spasski durch Ermittelung des Schmelzpunktes: 152—153° C. und des spezifischen Drehungsvermögens der freien Base, sowie durch die Analyse der charakteristischen Platin- und Golddoppelsalze konstatiert.

Bei der Untersuchung des zweiten Anagyris-Alkaloids, des Anagyrins, ergab sich zunächst die bemerkenswerte Thatsache, dass sich dasselbe nicht nur in dem Verhalten gegen Eisenchlorid dem Cytisin vollständig zur Seite stellt, sondern auch in der bisher für das Cytisin als typisch erachteten v. d. Moer'schen Reaktion, welche Anagyrin und Cytisin in gleicher Intensität liefern. Die durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbte Anagyrinlösung gab auf Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und darauffolgendem Erwärmen selbst in den kleinsten Quantitäten eine intensive Blaufärbung.

Die Daten, welche Partheil und Spasski bei der Analyse des Hydrochlorids, des Platin- und Golddoppelsalzes des Anagyrins ermittelten, standen nicht im Einklang mit denen von Reale und von Hardy und Gallois gefundenen und für die Formeln $C^{11}H^{34}NO^{8}$, bez. $C^{14}H^{18}N^{2}O^{2}$ berechneten. Von der Aufstellung einer neuen Formel wurde jedoch damals Abstand genommen, da hierzu das vorliegende analytische Material noch nicht ausreichend erschien.

Die Untersuchungen von Partheil und Spasski sind dann später auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung von M. Klostermann[1]) und besonders von F. M. Litterscheid[2]) fortgeführt, um einesteils die Beziehungen, welche nach den bis dahin vorliegenden Beobachtungen offenbar zwischen dem Anagyrin und Cytisin obwalten, weiter aufzuklären, und anderenteils, um zu entscheiden, ob in dem Anagyrissamen, ausser Cytisin und Anagyrin, noch weitere Alkaloide enthalten sind.

Obschon es bisher nicht gelungen ist, das freie Anagyrin in den krystallisierten Zustand überzuführen, so geht doch aus dem umfangreichen analytischen Materiale, welches von Klostermann und von Litterscheid bei der Analyse der Anagyrinsalze und Anagyrindoppelsalze, sowie der sonstigen Anagyrinabkömmlinge erhalten wurde, hervor, dass die Elementarzusammensetzung des Anagyrins durch die Formel $C^{15}H^{22}N^{2}O$ zum Ausdruck gelangt.

Bezüglich der Bindungsweise des Sauerstoffatoms im Anagyrinmolekül wurde konstatiert, dass dasselbe, ebenso wie das Sauerstoffatom im Cytisin, weder als Hydroxylgruppe: OH — Indifferenz gegen

[1]) Inauguraldissert. Marburg 1898.
[2]) Inauguraldissert. Marburg 1899.

Säurechloride und Säureanhydride —, noch als Ketongruppe: >CO, noch als Aldehydgruppe: $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ — Indifferenz gegen Hydroxylamin — enthalten ist.

In dem Verhalten gegen Brom macht sich eine vollständige Uebereinstimmung zwischen dem Anagyrin und dem Cytisin bemerkbar, indem beide Alkaloide hierdurch in Dibromsubstitutionsprodukte verwandelt werden:

Cytisin: $C^{11}H^{14}N^2O$, liefert $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, HBr,
Anagyrin: $C^{15}H^{22}N^2O$, liefert $C^{15}H^{20}Br^2N^2O$, HBr.

Während das Cytisin jedoch als eine sekundäre Base fungiert, ist das Anagyrin nach seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen salpetrige Säure als eine tertiäre Base anzusprechen.

Vergleicht man die Formeln des Cytisins und Anagarins:

Cytisin: $C^{11}H^{14}N^2O$,
Anagyrin: $C^{15}H^{22}N^2O$,

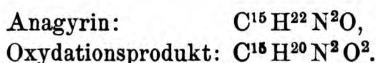
so ergiebt sich in der Elementarzusammensetzung eine Differenz von C^4H^8. Erwägt man, dass das Cytisin eine sekundäre, das Anagyrin eine tertiäre Base ist, und berücksichtigt man die vollständige Uebereinstimmung beider Alkaloide in den Reaktionen und in dem chemischen Verhalten, soweit dasselbe bisher untersucht ist, so muss sich die Vermutung aufdrängen, dass das Anagyrin ein aus Stickstoffatom butyliertes Cytisin sein könnte:

Cytisin: $C^{11}H^{13}NO \cdot NH$,
Anagyrin: $C^{11}H^{13}NO \cdot NC^4H^9$.

Zur Prüfung dieser Vermutung hat Herr Litterscheid das Cytisin mit den Halogenverbindungen der vier isomeren Butyle unter verschiedenen Versuchsbedingungen in Reaktion versetzt, jedoch im wesentlichen hierbei nur halogenwasserstoffsaures Cytisin erhalten. Bei der Einwirkung von Isobutyljodid und von sekundärem Butyljodid auf Cytisin wurden allerdings kleine Mengen von Butylcytisin erhalten, jedoch war die Ausbeute an diesen Verbindungen eine so geringe, dass sich vorläufig noch die Frage nicht entscheiden lässt, ob eine derselben mit dem Anagyrin identisch ist.

Da tertiäre Basen bisweilen glatter mit Jodalkyl, besonders mit kohlenstoffreicherem, reagieren, so habe ich versuchen lassen, das Methyl-Cytisin mit Butyljodid in Reaktion zu versetzen, jedoch hat auch hier der Erfolg den Erwartungen nicht entsprochen. Das gleiche war der Fall, als zur Butylierung isobutylschwefelsaures Kalium verwendet wurde. Dieser vorläufige Misserfolg wird uns jedoch nicht abhalten, die Butylierung des Cytisins gelegentlich wieder aufzunehmen.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Anagyrin bei vorsichtiger Oxydation mit Baryumpermanganat. Es resultierte hierbei eine gut krystallisierende Verbindung mit basischen Eigenschaften, welche sich in der Elementarzusamensetzung, soweit sich dies durch die Analyse feststellen liess, von dem Anagyrin durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff und einem Mehrgehalt an einem Atom Sauerstoff unterscheidet:



Anagyrin: $C^{15}H^{22}N^{2}O$,

Oxydationsprodukt: $C^{15}H^{20}N^{2}O^{2}$.

In welcher Beziehung diese Verbindung zu dem Anagyrin steht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden. Jedenfalls ist dieses zweite Sauerstoffatom nicht in Gestalt einer Hydroxylgruppe: OH, vorhanden — Indifferenz gegen Säureanhydride —. Auch gegen Hydroxylamin, gegen salpetrige Säure, sowie gegen reduzierend wirkende Agentien erwies sich dieses Oxydationsprodukt des Anagyrins indifferent. Es kann dasselbe daher auch nicht in Beziehung stehen zu den Peroxyden tertiärer, am Stickstoffatom alkylierter Basen, welche in der jüngsten Zeit von Merling, Wolffenstein u. A. durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf jene Basen dargestellt wurden.

Ob das Cytisin, bez. Methylcytisin sich gegen Baryumsuperoxyd in ähnlicher Weise verhält, wie das Anagyrin, soll erst noch weiter festgestellt werden. Auch das Verhalten beider Alkaloide gegen Wasserstoffsuperoxyd bildet noch den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Nachdem sich das käufliche Anagyrinhydrobromid als ein Gemisch aus Cytisin- und Anagyrinhydrobromid herausgestellt hatte, mussten auch die im Vorstehenden zitierten Angaben über die physiologische Wirkung dieses Präparates sehr zweifelhaft erscheinen. Ich habe daher meinen verehrten Kollegen Hans Meyer gebeten, das von uns dargestellte reine Anagyrinhydrobromid einer erneuten pharmakologischen Prüfung zu unterziehen. Das Resultat derselben, wofür ich nicht verfehle, Herrn Professor Hans Meyer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, erlaube ich mir im Nachstehenden kurz mitzuteilen:

Anagyrinum hydrobromicum.

Die Wirkungen des Anagyrins sind von denen des Cytisins ganz verschieden, man könnte fast sagen ihnen entgegengesetzt. Während das Cytisin ähnlich dem Strychnin ein Krampfgift ist, bewirkt das Anagyrin am Kaltblüter nach Anwendung schon von 1 mg sofort beginnende Curarelähmung, der sich nach einiger Zeit zentrale Lähmung anschliesst. Das Herz schlägt dabei ungeschwächt weiter. Beim

Warmblüter (Katze) tritt nach einiger Zeit eine bedeutende Vertiefung und Verlangsamung der Atmung ohne sonstige wesentliche Störungen ein; je nach der Grösse der Gabe kommt es zu Respirationsstillstand oder zu völliger Erholung. Die Zirkulation wird nur sekundär beeinflusst; keinerlei motorische oder sensible Lähmung. Beim Hund bewirkt das Anagyrin ein Erhöhung der Reflexerregbarkeit, doch kommt es nie zu Krämpfen; sonstige Vergiftungserscheinungen wurden beim Hunde nicht bemerkt.

---

130. Ueber das Anagyrin.

Von Dr. F. M. Litterscheid.

Ueber Darstellungsweisen des Cytisins und Anagyrins aus den Samen der *Anagyris foetida* finden sich in der diesbezüglichen Litteratur Angaben von N. Reale, E. Hardy und Gallois, sowie ferner von Partheil und Spasski (l. c.). Von den dortselbst beschriebenen Verfahren konnte nur das von Partheil und Spasski ausgearbeitete in Frage kommen, weil dieses allein nicht nur eine Erschöpfung der Samen an den beiden Basen gewährleistet, sondern auch auf die exakte Trennung derselben Rücksicht nimmt und dabei vor den übrigen ausserdem noch den Vorzug der geringeren Umständlichkeit besitzt.

Partheil und Spasski sagen in ihrer vorläufigen Mitteilung:

„Behufs Darstellung der Alkaloide extrahierten wir die grob gepulverten Anagyrissamen in einem Perkolator mit essigsäurehaltigem Alkohol von 60 %. Von den erhaltenen Tinkturen wurde der Alkohol abdestilliert, das zurückbleibende Extrakt mit Wasser verdünnt und zur Trennung von fettem Oel und ausgeschiedenem Harz durch ein genässtes Filter filtriert. Dieses Filtrat wurde mit Bleiessig gefällt, abermals filtriert, ohne vorheriges Entbleien mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb das Rohalkaloid als ein bräunliches Oel, welches keine Neigung zeigte, zu krystallisieren. Wir versuchten daher zunächst das Basengemisch in die einzelnen Bestandteile zu trennen und neutralisierten in dieser Absicht die Alkaloide mit Bromwasserstoffsäure. Indessen wollte es uns nicht gelingen, obgleich die einzelnen Krystallfraktionen verschiedenes Aussehen und verschiedenen Bromgehalt besassen, einheitliche Hydrobromide zu erhalten. Ein Vorversuch hatte ergeben, dass die Platindoppelverbindungen der Anagyrisalkaloide in ihren Löslichkeitsverhältnissen soweit von einander abwichen, dass man hoffen konnte, mit Hilfe dieser Verbindungen die reinen Alkaloide isolieren zu können. Deshalb verwandelten wir das Hydrobromid in Hydro-

chlorid und versetzten die mit Salzsäure angesäuerte Lösung desselben mit Platinchlorid. Sofort fiel ein mikrokrystallinischer Niederschlag von orangeroter Farbe aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit wenig salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Durch sorgfältig fortgesetzte fraktionierte Krystallisation dieses Niederschlages und des in der Mutterlauge enthaltenen Platinsalzes gelang es nun allerdings zwei offenbar verschiedene Platindoppelsalze zu isolieren. Die weitere Untersuchung lehrte indessen, dass man auf einfacherem Wege zu einer exakten Trennung der beiden Basen gelangen kann. Cytisin nämlich liefert zwar als freie Base mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, die salzsaure Lösung dieses Alkaloides aber wird durch Sublimat nicht gefällt. Andererseits liefert das Anagyrinchlorhydrat auch in saurer Lösung mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen sich Hardy und Gallois bereits für die Isolierung des Anagyrins bedient hatten. Wir führten daher die Trennung der beiden Basen schliesslich in der Weise aus, dass wir die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Rohbasen mit Quecksilberchlorid versetzten. Das entstehende Quecksilberdoppelsalz wurde mit sublimathaltigem Wasser ausgewaschen, und der Niederschlag sodann mit Schwefelwasserstoff zerlegt." „.... Das Filtrat vom Anagyrinquecksilberchlorid wurde mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert, die von letzterem befreite Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht, und das Cytisin mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb das Cytisin als beim Erkalten direkt krystallisierende Masse zurück."

Ich habe mich bei der Verarbeitung des grössten Teiles der mir zur Verfügung gewesenen Anagyrissamen genau dem oben skizzierten Verfahren angeschlossen. Es schien mir jedoch wünschenswert festzustellen, ob die Entbleiung der mit Bleiessig behandelten Rohalkaloidlösung vor dem alkalisch machen nicht zu einem weniger gefärbten und durch Nebenstoffe weniger verunreinigten Produkte führt. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch lehrte, dass die Vornahme der Entbleiung in der That nur eine solch geringe Aufhellung zur Folge hat, dass der erzielte Effekt mit dem Verluste an Zeit und den in dem Bleisulfidniederschlage zurückgehaltenen Basen in keinem günstigen Verhältnisse steht.

Was Partheil's und Spasski's oben zitierte Angaben über die Versuche hinsichlich der Trennung des Cytisins vom Anagyrin anbetrifft, so kann ich dieselben im allgemeinen durch eigene Befunde bestätigen. Indessen wollte die völlige, exakte Trennung der beiden Basen, welche nach den beiden Autoren durch die Quecksilberchloridmethode ermöglicht sein soll, mir nicht gelingen. In allen Fällen erhielt ich zwar völlig anagyrinfreies Cytisin, doch stets mit mehr oder weniger Cytisin verunreinigtes Anagyrin, so dass ich gezwungen war, das Quecksilberdoppelsalz des letzteren in heissem Wasser von neuem zu lösen, das Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff zu entfernen

und die von letzterem befreite Lösung des salzsauren Anagyrins abermals mit Quecksilberchlorid zu fällen. Abgesehen von der so hinzukommenden Umständlichkeit konnte mich dieses Ergebnis noch deshalb nicht zufriedenstellen, weil von den Quecksilbersulfidniederschlägen trotz der weitgehendsten und erschöpfendsten Behandlungsweise nicht unbeträchtliche Mengen der Basen hartnäckig zurückgehalten werden.

Aus diesen Gründen sah ich mich veranlasst, mein Augenmerk auf das Auffinden einer neuen ausgiebigeren und bequemeren Trennungsmethode zu richten.

Wie bereits E. Schmidt[1]) konstatierte und sich auch aus meinen Untersuchungen ergiebt, geht Cytisin, in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Phenylsenföl in Reaktion versetzt, in kurzer Zeit quantitativ in Cytisinphenylthioharnstoff über, während Anagyrin, als tertiäre Base, unangegriffen bleibt. Die Schwerlöslichkeit dieses Harnstoffes in Alkohol und seine Unlöslichkeit in Wasser schienen mir für eine exakte Trennung der beiden Basen verwertbar zu sein, und stellte ich mehrere diesbezügliche Versuche an.

Für das Erste verfuhr ich derart, dass ich die Rohalkaloide in etwa der gleichen Menge absoluten Alkohols löste und diese Lösung mit überschüssigem Phenylsenföl versetzte. Die Mischung wurde, vor zu schneller Verdunstung des Lösungsmittels geschützt, drei Tage bei Seite gestellt und schliesslich, nachdem die Gegenwart von noch überschüssigem Phenylsenföl dargethan war, der abgeschiedene Cytisinthioharnstoff gesammelt. Die abgesaugte Flüssigkeit dunstete ich zur Vertreibung des überschüssigen Phenylsenföles bei mässiger Wärme bis zur Sirupdicke ein und nahm den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf. Hierbei fand eine ziemlich beträchtliche Abscheidung schmieriger Massen statt, welche jedenfalls zum Teil von Nebenprodukten der Einwirkung des Phenylsenföles auf den vorhandenen Alkohol, zum Teil aber, worauf die unerwartet mässige Ausbeute an Anagyrin hinwies, von verharzter Base herrühren dürften. Diese salzsaure Lösung lieferte, nachdem sie alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und von dieser Lösung das Chloroform abdestilliert worden war, die freie Base in Form einer amorphen, wenig gelblich gefärbten Masse, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ein Teil der solcher Art gewonnenen Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt. Alle Krystallisationen einschliesslich der der letzten Mutterlaugen ergaben nur die typischen Krystalle des Anagyrinplatinchlorids, und konnten solche der beiden Cytisinplatinsalze nicht aufgefunden werden. Ich glaube mich daher zu der Annahme berechtigt, dass in dem angegebenen

---

[1]) Privat-Mitteilung.

Wege bei richtiger Befolgung eine neue Methode der exakten Trennung der beiden Anagyrisalkaloide gefunden ist. Indessen sind mit der Anwendung dieses Verfahrens auch bemerkenswerte Nachteile verknüpft:

Erstens liegt in dem Cytisinthioharnstoff, wie meine späteren Versuche beweisen, ein relativ beständiger Körper vor, so dass die Zurückgewinnung des Cytisins nur auf umständliche Weise und auch dann nur schwierig möglich ist. Zweitens treten infolge sekundärer Vorgänge bei der Befreiung des Anagyrins von dem überschüssigen Phenylsenföle nicht unbedeutende Verluste an dieser Base durch deren tiefergehende Veränderung ein.

Was den ersten Punkt betrifft, so liess sich das oben vorgezeichnete Verfahren allerdings unter Benutzung der Quecksilberchloridmethode in solcher Weise abändern, dass die bequeme Rückgewinnung des Cytisins gesichert war, jedoch konnte den bei der Befreiung des Anagyrins vom überschüssigen Phenylsenföle eintretenden Verlusten an dieser wertvollen Base nicht gesteuert werden. Dieses abgeänderte Verfahren besteht darin, dass die beiden Basen zuerst mittelst der Quecksilberchloridmethode getrennt werden. Hierauf werden die von mit niedergerissenen Verunreinigungen mehr oder weniger gelblich, oft bräunlich gefärbten Fällungen des Anagyrinquecksilberchlorids nach sorgfältigem Auswaschen mit sublimat- und salzsäurehaltigem Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und dem von letzterem durch Erwärmen befreiten Filtrate, nachdem es alkalisch gemacht ist, das cytisinhaltige Rohanagyrin mittelst Chloroform entzogen. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wird in der gleichen Menge Alkohols gelöst und in einem verschliessbaren Gefässe mit Phenylsenföl versetzt. Nach dreitägigem Stehen an kühlem Orte werden die ausgeschiedenen Krystalle des Cytisinthioharnstoffes von der Flüssigkeit gesondert. Zur Gewinnung des reinen Alkaloids verfährt man nun, wie oben bereits beschrieben ist.

Trotz der erfolgten exakten Trennung der beiden Basen kann ich in Berücksichtigung der Kostspieligkeit des Ausgangsmateriales die von mir skizzierte Methode nur dort mit Vorbehalt empfehlen, wo die angeführten Nachteile unberücksichtigt bleiben können, oder der Zweck es erfordert. Ich selbst habe in der Folge wieder das von Partheil und Spasski angegebene Trennungsverfahren aufgenommen, dasselbe jedoch in einem Punkte umgeändert und hierdurch ein Anagyrin gewonnen, welches nur noch so geringe Mengen von Cytisin enthielt, dass dieselben bei dem spezielleren Studium des Anagyrins nicht mehr störend wirkten. Ich löste nämlich das Rohalkaloidgemisch in absolutem Alkohol auf und erzielte durch Hindurchleiten von trockenem

Salzsäuregas aus der gefärbten Lösung eine nahezu weisse Fällung aus den Chloriden der beiden Basen bestehend.

Dieses Salzgemisch wurde nach sorgfältigem Abpressen nach Massgabe der Quecksilberchloridmethode weiter behandelt. Es hat den Anschein, als ob die den Rohbasen noch anhaftenden Verunreinigungen bei der Trennung mittelst Quecksilberchlorid einen störenden Einfluss ausübten.

Da bei der Prüfung einer mit Salzsäure angesäuerten Probe der wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelten, alkalischen, wässerigen Rohalkaloidlösung mit Goldchlorid noch eine beachtenswerte Fällung eintrat, sah ich mich veranlasst, dem Studium der Frage, ob in den Anagyrissamen neben Cytisin und Anagyrin ein oder mehrere andere Pflanzenbasen vorkommen, näher zu treten. Zu diesem Zwecke neutralisierte ich die bezeichnete Flüssigkeit mit Salzsäure und dampfte sie auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen ein. Durch Zumischen einer hinreichenden Menge von Seesand und Soda und nunmehr erfolgendes weiteres Erhitzen auf dem Dampfbade resultierte schliesslich eine feste bröckliche Masse, welche in einem geräumigen Perkolator der wiederholten Extraktion mit Chloroform und endlich mit starkem Alkohol unterworfen wurde. Von diesen Auszügen wurden Chloroform und Alkohol abdestilliert, und der hinterbleibende Rückstand in wässeriger Lösung zuvörderst mit Bleiessig gereinigt. Die abfiltrierte und entbleite Lösung wurde, nachdem sie alkalisch gemacht war, mit Chloroform erschöpft und nach dem Abdestillieren des letzteren ein geringer, firnisartiger Rückstand gewonnen. Bei der Prüfung des letzteren mittelst Platinchlorid konnte nur die Anwesenheit von wenig Anagyrin und etwas mehr Cytisin dargethan werden.

Diesem Befunde gemäss, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sich in den Anagyrissamen neben Cytisin und Anagyrin keine weiteren Alkaloide, wenigstens nicht in greifbarer Menge, vorfinden.

Schliesslich wäre noch in betreff des Mengenverhältnisses, in dem die beiden Basen in den Anagyrissamen vorkommen, zu bemerken, dass dieses durchaus kein konstantes ist. Bei einem Posten Anagyrissamen, von der Firma Merck-Darmstadt bezogen, stellte sich das Mengenverhältnis zwischen Cytisin und Anagyrin annähernd wie 3 : 1. Aus einer später bezogenen Quantität Samen, welche von der genannten Firma neu beschafft werden musste, wurde etwas mehr Anagyrin gewonnen, so dass sich obiges Verhältnis wie 3 : 2 gestaltete.

Als Ausgangsmaterial für die an dieser Stelle niedergelegten speziellen Untersuchungen über das Anagyrin diente ausschliesslich das bromwasserstoffsaure Salz desselben, welches aus Wasser in sehr

charakteristischen Tafeln krystallisiert, während für die Butylierungsversuche des Cytisins durchgehend ein aus den Samen von Cytisus laburnum gewonnenes Cytisin zur Verwendung gelangte, bei dem also eine Beimischung von Anagyrin ausgeschlossen war.

Anagyringoldchlorid: $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HAuCl^4$.

Das Golddoppelsalz des Anagyrins, welches durch Fällung der salzsauren Lösung der freien Base mittelst Goldchlorid als zitronengelber Niederschlag erhalten wird, diente in erster Linie zur Ermittelung der molekularen Zusammensetzung des Anagyrins. Es ist, da es nicht so leicht in gut krystallisiertem Zustande gewonnen werden kann, bisher meist nur in amorpher oder in krystallinischer Form analysiert worden. Ich erhielt dieses Salz in Gestalt sehr dünnfilziger, hellgelber Nadeln, als ich zu einer heissen stark verdünnten Lösung des salzsauren Anagyrins Goldchlorid zufügte und die ungetrübte heisse Flüssigkeit langsam abkühlen liess. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 209°, während er für das amorphe Salz, in Uebereinstimmung mit Partheil's und Spasski's Angaben[1]) bei 207—208° gefunden wurde. Klostermann[2]) fand denselben bei 210—211°.

1. 0,1020 g des bei 100° getrockneten amorphen Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0344 g Au = 33,72 %.

2. 0,1588 g des bei 100° getrockneten krystallinischen Salzes hinterliessen 0,0532 g Au 33,50 %.

3. 0,1878 g desselben Salzes lieferten 0,0632 g Au = 33,65 %.

4. 0,2354 g lieferten nach dem üblichen Verfahren 0,2320 g AgCl = 0,0573 g Cl = 24,34 %.

5. 0,2874 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,3248 g CO^2 = 0,08858 g C = 30,82 % und 0,1060 g H^2O = 0,01177 g H = 4,09 %.

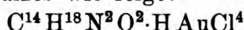
6. 0,3222 g, bei 100° getrocknet, ergaben nach Dumas 12,5 ccm N (auf normalen Druck und Temperatur reduziert) = 0,0157025 g N = 4,87 %.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HAuCl^4$:	Hardy u. Gallois:	Partheil u. Spasski:	Klostermann:
	%	%	%	%	%
C.	30,82	30,73	28,55	—	30,75
H.	4,09	3,92	3,38	—	3,66
Cl.	24,34	24,24	24,50	24,42	—
N.	4,87	4,78	5,20	—	—
Au.	33,72	33,57	33,79	33,93	33,76
	33,50			33,80	
	33,65			33,61	

---

1) Apoth.-Ztg. 1895, No. 103.
2) Inaug.-Diss. Marburg 1898.

Für die von Hardy und Gallois aufgestellte Formel, welche ebenso wie die von Klostermann und mir acceptierte das Molekulargewicht 246 besitzt, berechnen sich die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte eines Golddoppelsalzes wie folgt:



$$C^{14}H^{18}N^{2}O^{2} \cdot HAuCl^{4}$$

C. 28,68 %

H. 3,24 %,

während die Werte für Chlor, Gold und Stickstoff naturgemäss dieselben sind, wie sie die Formel $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot HAuCl^{4}$ verlangt.

Anagyrinplatinchlorid: $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot 2HCl \cdot PtCl^{4} + 1\frac{1}{2} H^{2}O$.

Dieses in kaltem und kochendem Wasser auch bei Gegenwart von Salzsäure schwer lösliche Doppelsalz wurde zu wiederholten Malen in der gebräuchlichen Weise dargestellt und entweder in schönen dunkelroten, aus verwachsenen Nadeln bestehenden Drusen, die oft die ansehnliche Grösse von 1½ cm Durchmesser erreichten, oder in Gestalt einzelner oder sternförmig gruppierter orangeroter, kurzer, gebogener Nadeln erhalten. Tafeln, wie sie Partheil und Spasski gewannen, hatte ich nicht Gelegenheit zu beobachten. Die von mir dargestellten Formen zersetzen sich bei dem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Es scheint zwischen ihnen, wie aus der Zusammenstellung der Analysenresultate hervorgeht, ein kleiner Unterschied im Krystallwassergehalte obzuwalten. Und zwar enthalten die grossen Drusen anscheinend 2 Mol. Wasser, von denen beim Erhitzen auf 100—130° bis zum konstanten Gewicht nur 1 Mol. oder wenig mehr ausgetrieben werden kann, während den einzeln ausgebildeten Nadeln wahrscheinlich ein Krystallwassergehalt von 1½ Mol. zukommt, welcher bei 100° nicht in allen Fällen gänzlich abgegeben wird. Dies eigentümliche Verhalten gestattet es nicht, die Analysenbefunde des wasserfreien (d. h. bei 100° und schliesslich bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrockneten) Doppelsalzes zur weiteren Bestätigung der für das Anagyrin angenommenen Formel heranzuziehen.

A. **Einzelne Nadeln oder sternförmig gruppierte oder farrenblattartig verwachsene Krystalle:**

$H^{2}O$, 5—6 Stunden bei 100°: 2,84; 2,95; 2,25 %.
$H^{2}O$, 12 Stunden bei 130°: 3,85; 4,02; 2,83 %.
Pt: 28,47; 28,58; 28,52; 28,46 (lufttrocken).
Berechnet für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot 2HCl, PtCl^{4} + 1\frac{1}{2} H^{2}O$: $H^{2}O$ 3,95; Pt 28,49.

B. **Drusenförmige Krystalle:**

$H^{2}O$, 5—6 Stunden bei 100°: 2,66; 2,98; 2,01.
$H^{2}O$, 12 Stunden bei 130°: 3,27; 2,98; 2,01.
Pt: 28,17; 27,69; 27,96 (lufttrocken).

Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot 2HCl, PtCl^4 + 2H^2O$: für $1 H^2O$. 2,60; Pt. 28,12.

Hardy und Gallois: Pt. 29,55; C. 25,48; H. 3,59; N. 4,43; Cl. 31,03.

Partheil: H^2O. 4,05; Pt. 28,21.

Spasski: Pt. 28,44; 28,26; 28,46; 28,56; 28,47.

Klostermann: H^2O. 4,33 (bei 130°); Pt. 28,26; 28,35; 28,17; 28,32; 28,57 (lufttrocken); C. 26,64; 26,54; H. 4,02; 3,92 (lufttrocken).

Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot 2HCl, PtCl^4 + 1\frac{1}{2} H^2O$: C. 26,37; H. 3,95.

Anagyrinquecksilberchlorid: $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl \cdot HgCl^2$.

Eine kleine Menge der bei der Trennung des Cytisins vom Anagyrin durch Quecksilberchlorid, bei Gegenwart von Salzsäure, gewonnenen Fällung wurde zu wiederholten Malen aus sublimat- und salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, und bei langsamer Abkühlung und Verdunstung des Lösungsmittels grosse durchsichtige, nahezu farblose Säulen erhalten, welche meist zu schönen grossen Gruppen angeordnet waren. Dieses Salz schmolz bei 225—226°. Die Analyse desselben lieferte folgende Werte:

I. 0,3690 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,0048 g H^2O = 1,30 %.

II. 0,4834 g derselben während einiger Wochen zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0074 g H^2O = 1,53 %.

III. 0,3642 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1534 g HgS = 0,1322 g Hg = 36,29 % und 0,2796 g AgCl = 0,0691 g Cl = 18,97 %.

Gefunden:			Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl \cdot HgCl^2 + \frac{1}{2} H^2O$:
	%		%
H^2O.	1,30	1,53	1,30
			für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl \cdot HgCl^2$:
Hg.	36,29		36,13
Cl.	18,97		19,24

Neben dieser wasserhaltigen Quecksilberdoppelverbindung gelangte ich auch zu einer wasserfreien, welche feine weisse, büschelförmige Nadeln bildete. Diese schmolzen unscharf bei 213—214°. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht im übrigen der des oben beschriebenen Salzes.

0,2602 g verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und lieferten 0,1059 g HgS = 0,0994 g Hg = 36,27 %, ferner 0,2012 g AgCl = 0,0498 g Cl = 19,13 %.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl \cdot HgCl^2$:
Hg.	36,27 %	36,13 %
Cl.	19,13 %	19,24 „

Ausser diesen Krystallformen wurde eine dritte beobachtet, nämlich weisse verwachsene Warzen, deren Schmelzpunkt bei 231° lag. Aller

Wahrscheinlichkeit nach ist dieses Salz mit dem kurz vorher beschriebenen identisch:

Es enthält kein Krystallwasser und stellt sich in seinem Aeusseren den bereits von Klostermann[1]) analysierten warzenförmigen Krystallen des Anagyrinquecksilberchlorids vom Schmp. 233—234° an die Seite, für deren chemische Zusammensetzung Klostermann Werte ermittelte, welche sich mit denen von mir bei der Analyse obiger büschelförmiger Nadeln gefundenen im Einklang befinden: Hg. 36,0; Cl. 19,05.

Anagyrinhydrochlorid: $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl + H^2O$.

Dieses Salz wird durch Neutralisation der freien Base mittelst Salzsäure und Verdunsten der Lösung im Exsiccator leicht erhalten. Zur Umkrystallisation ist besonders Methylalkohol sehr geeignet. Während es aus diesem Lösungsmittel in kleinen Tafeln zur Abscheidung gelangt, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, lassen sich auch wasserfreie Mikrokrystalle durch Fällung der abgekühlten Lösung des Chlorids in siedendem absolutem Alkohol mittelst Aether gewinnen.

Ebenso wie Klostermann beobachtete ich bei dem salzsauren sowohl, als auch bei dem bromwasserstoffsauren Anagyrin eigentümliche, grünliche oder bläuliche Färbungen, welche besonders lebhaft bei den durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels erzielten, über 1 cm grossen Tafeln auftraten. Diese Färbungen kehrten auch bei wiederholter Umkrystallisation stets wieder.

Auffallender Weise zeigte jedoch ein Teil der von mir dargestellten Salze eine schwach rosenrote Färbung. Dass diese Färbungen nicht durch ein besonders optisches Verhalten dieser Krystalle bedingt sind, konnte ich dadurch beweisen, dass es mir bei öfterer Behandlung der wässerigen Salzlösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle — allerdings unter reichlichem Materialverluste — gelang, vollkommen farblose Krystalle zu erzielen.

Das salzsaure Anagyrin löst sich sehr leicht in Wasser. Es schmilzt noch nicht bei 260°.

0,2254 g verloren bei 100° getrocknet 0,0138 g H^2O = 6,12 %; 0,2116 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1074 g AgCl = 0,02656 g Cl = 12,55 %.

0,2526 g verloren bei 100° getrocknet 0,0142 g H^2O = 5,95 %; 0,2384 g des getrockneten Salzes lieferten 0,5576 g CO^2 = 0,15207 g C = 63,78 % und 0,1780 g H^2O = 0,01977 g H = 8,29 %.

---

[1]) **Inaug.-Diss. Marburg 1898.**

	Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl + H^2O$:
H^2O.	6,12	5,95	5,99
			für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HCl$:
C.	63,78		63,71
H.	8,29		8,14
Cl.	12,55		12,56

Der Hardy-Gallois'schen Formel $C^{14}H^{18}N^2O^2HCl$ entsprechen folgende Werte: C. 59,46, H. 6,72 %.

Hardy und Gallois fanden für das entwässerte Salz: C. 59,68; H. 7,43; Cl. 12,04.

Klostermann ermittelte folgende Daten: H^2O. 5,94; HCl. 12,16; 12,0; 12,04; 12,07; C. 59,81; 60,20; H. 8,01; 8,52. Für $C^{15}H^{22}N^2O$, HCl + H^2O berechnen sich: HCl. 12,17; C. 59,9; H. 8,31.

Die krystallographische Untersuchung der Krystalle des chlorwasserstoffsauren Anagyrins, welche ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Schwantke verdanke, ergab, dass dieselben mit denen des bromwasserstoffsauren Salzes isomorph sind.

Beobachtete Formen: c (001), b (010), m (110), d (101), f (021).

Die Ausbildung der Krystalle ist charakterisiert durch Vorherrschen von d neben m und c. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach b (010). Optische Axenebene c (001).

Für p = 1,814; d = 1,00578; l = 2 ermittelte Klostermann eine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles von $-5^0 12'$ oder $\alpha_{[D]} = -142^0 28'$.

Anagyrin-Hydrobromid: $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HBr + H^2O$.

Um dieses charakteristische Salz darzustellen, wurde die freie Base mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert und die Lösung zur Erzielung grosser tafelförmiger Krystalle der langsamen Verdunstung an licht- und staubgeschütztem Orte anheimgestellt. Das bromwasserstoffsaure Anagyrin schmilzt noch nicht bei 250°.

Herrn Dr. Schwantke's krystallographische Untersuchungen ergaben:

Krystallsystem: rhombisch-hemiëdrisch.

Beobachte Formen: c (001), m (110), p ($1\bar{1}1$), o ($1\bar{1}2$), d (101), f (021).

Die Krystalle sind tafelig nach c, meist dünntafelig, seitlich von p und m nicht selten auch o (schmal) begrenzt. Bei zunehmender Dicke der Krystalle tritt auch d, bisweilen noch f hinzu.

Spaltbarbeit: ziemlich vollkommen nach (010). Ebene der optischen Axen (010), erste Mittellinie b, negativ.

0,2268 g verloren bei 100° getrocknet 0,0122 g H^2O = 5,37 %; 0,2146 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1236 g AgBr = 0,0525 g Br = 24,50 %.

1. 0,2704 g verloren bei 100° getrocknet 0,0142 g H^2O = 5,25 %.

2. 0,2562 g des getrockneten Salzes lieferten 0,5160 g CO^2 = 0,1407 g C = 54,92 % und 0,1576 g H^2O = 0,01751 g H = 6,83 %.

	Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HBr + H^2O$:
H^2O.	5,37	5,25	5,21
			für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HBr$:
C.	54,92		55,04
H.	6,83		7,03
Br.	24,50		24,46

Für die Hardy-Gallois'sche Formel $C^{14}H^{18}N^2O^2HBr$ berechnen sich C. 51,37, H. 5,81 %, Werte, welche sich mit den von mir ermittelten analytischen Daten nicht vereinbaren lassen, wohl stehen meine Werte aber im Einklang mit denen, welche Klostermann ermittelte.

Klostermann fand: H^2O. 5,08; HBr. 23,73; 23,40; C. 51,90; 52,27; H. 6,83; 7,24; N 8,28; 8,60; 8,52. Für $C^{15}H^{22}N^2O$, HBr + H^2O berechnen sich: HBr. 23,47; C. 52,17; H. 7,24; N. 8,11.

Anagyrin-Hydrojodid: $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HJ + H^2O$.

In der üblichen Weise dargestellt und aus starkem Alkohol umkrystallisiert bildet dieses Salz weingelbe, durchsichtige Nadeln, welche oft sternförmig gruppiert sind. Es schmilzt noch nicht bei 250°. Bei dem Aufbewahren über Schwefelsäure tritt allmählich Gelb- und endlich Braunfärbung ein.

0,1980 g des Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0094 g H^2O = 4,74 %; 0,1886 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1183 g AgJ = 0,0639 J = 33,88 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HJ + H^2O$:
H^2O.	4,74 %	4,59 %
		für $C^{51}H^{22}N^2O \cdot HJ$:
J.	33,88 %	33,95 %

Anagyrin-Perjodide.

Je nach den obwaltenden Bedingungen wurden verschieden zusammengesetzte Perjodide beobachtet. Benutzte ich zur Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes braungefärbte Jodwasserstoffsäure, so schieden sich alsbald schöne glänzende, braunrote Nadeln ab. Diesen kommt, wie die nachstehende Analyse zeigt, die Formel $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HJ + J$ zu

0,2582 g lieferten nach Carius 0,2405 g AgJ = 0,1299 g J = 50,30 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HJ + J$:
J_2	50,30 %	50,69 %

Ein zweites Perjodid erhielt ich durch Zufügen von jodkaliumhaltiger rauchender Jodwasserstoffsäure zu einer wässerigen Anagyrinlösung in Gestalt stahlgrauer, stark glänzender Nadeln oder Blättchen, welche ihre Unbeständigkeit durch Exhalation kräftigen Jodgeruches zu erkennen gaben. Dieser Verbindung ist vielleicht die Formel $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HJ + 2J$ zuzuerteilen.

0,1954 g dieses Perjodids lieferten nach Carius 0,2172 g AgJ = 0,1173 g J = 60,03 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot HJ + 2J$:
J_3	60,03 %	60,66 %

Alkylderivate des Anagyrins.

Wie bereits früher erwähnt wurde, hat Klostermann (l. c.) die Reaktionsfähigkeit des Anagyrins mit Methyljodid festgestellt und aus der Thatsache, dass das gebildete Alkylprodukt kein weiteres Molekül Jodmethyl addiert, das Anagyrin als eine Base von tertiärem Charakter erkannt. Ich habe diesen Versuch, für den eine weitere Bestätigung wünschenswert erschien, wiederholt und ausserdem auch das Verhalten des Anagyrins zu Aethyljodid einer Prüfung unterzogen. Während die Methylierung glatt verlief, zeigte es sich, dass die Aethylierung unter denselben Versuchsbedingungen nur unvollständig erfolgte.

Anagyrin-Methyljodid: $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3J + H^2O$.

In einer gut schliessenden Druckflasche wurden 2,0 Anagyrin mit überschüssigem Jodmethyl und 2,0 Methylalkohol zusammengebracht und zur Beschleunigung der Reaktion im Wasserbade drei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich einige gelblich-weisse Krystalle an den Gefässwandungen angesetzt, die sich jedoch bei mehrtägigem Stehen nicht weiter vermehrten. Der Inhalt der Flasche wurde aus diesem Grunde durch Eindunsten von dem überschüssigen Methyljodid und Methylalkohol befreit und der Rückstand alsdann in heissem absolutem Alkohol gelöst. Da auch diese Lösung keine Neigung zur Krystallbildung zeigte, wurde sie in einer verschliessbaren Flasche mit einem gleichen Volumen Aether überschichtet und mehrere Tage hindurch sich selbst überlassen. Auf diese Weise resultierten blassgelblich gefärbte, feine, lange Nadeln, welche wahrscheinlich kein Krystallwasser enthielten, wenigstens war der Wasserverlust nach dem Trocknen des Krystallpulvers bei 100° ein so geringer, dass er nicht einmal die Höhe des für ½ Mol. theoretisch berechneten Wassergehaltes erreichte. Die Ausführung einer Schmelzpunktbestimmung war, da das Anagyrin-Methyljodid, auf 220° erhitzt, sich braun färbte, nicht möglich.

0,1918 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1153 g AgJ = 0,06231 g J = 32,48 %.

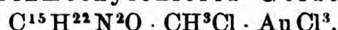
Durch Umkrystallisation aus wenig siedendem Alkohol wurden sehr feine, durchsichtige, wasserhaltige Nadeln gewonnen.

0,2736 g verloren bei 100° getrocknet 0,0122 g H^2O = 4,45 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3J + H^2O$:
H^2O.	4,45 %	4,43 %
		für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3J$:
J.	32,48 %	32,73 %.

Klostermann erhielt das Anagyrin-Methyljodid aus Methylalkohol in wasserfreien Nadeln. Er fand: J. 32,69; 32,47; 32,55; 32,56; C. 46,70; H. 6,56. Für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3J$ berechnen sich: J. 32,73; C. 49,48; H. 6,44.

Anagyrinmethylchlorid-Goldchlorid:



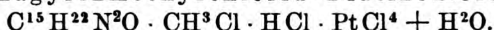
$C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3Cl \cdot AuCl^3$.

Zur Darstellung des Goldsalzes verfuhr ich derart, dass ich einen Teil des fast farblosen, krystallwasserhaltigen Anagyrinmethyljodids mit Chlorsilber umsetzte, das Filtrat mit Goldchloridlösung fällte, den Niederschlag sofort auf einem bereit gehaltenen Saugfilter absaugte und nur mit wenigen Tropfen salzsäurehaltigen Wassers nachwusch. Das zwischen Fliesspapier abgepresste Doppelsalz wurde sofort analysiert. Der Schmelzpunkt lag bei 198—199°.

0,3144 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1036 Au = 32,93 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3Cl\,AuCl^3$:
Au.	32,93 %	32,78 %.

Anagyrinmethylchlorid-Platinchlorid:



$C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3Cl \cdot HCl \cdot PtCl^4 + H^2O$.

Zur Darstellung einer Platindoppelverbindung wurde ein Teil des krystallisierten Anagyrinmethyljodids mit Chlorsilber in das Chlorid verwandelt, und das Filtrat in üblicher Weise mit Platinchloridlösung gefällt. Das umkrystallisierte Salz stellte hellgelbrote, sehr kleine Nadeln dar, von denen infolge eintretender Schwarzfärbung keine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt werden konnte.

0,2008 g verloren bei 100—125° getrocknet 0,0050 g H^2O = 2,49 %; 0,1958 g des getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0570 g Pt = 29,11 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3Cl \cdot HCl \cdot PtCl^4 + H^2O$:
H^2O.	2,49 %	2,61 %
		für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3Cl \cdot HCl \cdot PtCl^4$:
Pt.	29,11 %	29,05 %.

Klostermann fand H^2O. 2,37; 2,63; Pt. 28,59; 28,54 für wasserhaltiges, 28,87 für wasserfreies Salz.

Um zu entscheiden, ob das Anagyrin den Charakter einer sekundären oder tertiären Base trägt, hat Klostermann das Verhalten des Anagyrinmethyljodids bei erneuter Einwirkung von Jodmethyl studiert.

Klostermann fand hierbei, dass sich aus dem Anagyrin-Methyljodid das Jod nicht durch Kalilauge, sondern entsprechend den Tetraalkylammoniumjodiden nur durch feuchtes Silberoxyd, unter Bildung einer Ammoniumbase, eliminieren lässt. Wurde die durch Silberoxyd erhaltene jodfreie Base von neuem mit Jodmethyl in Reaktion versetzt, so resultierte von neuem das als Ausgangsmaterial benutzte Anagyrinmethyljodid.

0,2247 g dieses Produktes lieferten 0,1369 g AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3J$:
J.	32,84 %	32,73 %.

Auch das aus diesem Jodid, nach Umsetzung mit Chlorsilber, dargestellte Platindoppelsalz entsprach in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung dem oben beschriebenen Doppelsalze des Anagyrinmethylchlorids.

Gefunden: H^2O. 2,96; Pt. 29,20; 29,33; C. 27,74; H. 4,50. Für $C^{15}H^{22}N^2O \cdot CH^3Cl, HCl + PtCl^4$ berechnen sich: Pt. 29,05; für die Verbindung $+ H^2O$: C. 27,92; H. 4,07.

Auch gegen salpetrige Säure verhält sich das Anagyrin, wie Klostermann konstatierte, indifferent. Aus dem Reaktionsprodukt konnte unverändertes Anagyrinhydrochlorid: $C^{15}H^{22}N^2O, HCl + H^2O$, und aus diesem Anagyrinplatinchlorid: $C^{15}H^{22}N^2O, H^2PtCl^6 + 1\frac{1}{2} H^2O$, dargestellt werden.

Dass das Anagyrin thatsächlich als tertiäre Base anzusehen ist, wird ferner durch den misslungenen Versuch, eine Verbindung mit Phenylsenföl darzustellen, bewiesen:

Reines amorphes Anagyrin wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, und nach Zusatz einer hinreichenden Menge Phenylsenföls die Mischung der Verdunstung überlassen. Es konnte nicht die geringste Krystallbildung beobachtet werden; schliesslich hinterblieb eine firnisartige Masse, der durch Behandlung mit Wasser das unveränderte Anagyrin entzogen werden konnte, während ein ganz geringer Rückstand auf dem genässten Filter als Phenylsenföltröpfchen erkannt wurde. Eine Probe der wässrigen Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt, und durch Umkrystallisation des Niederschlages die charakteristischen Nadeln des Anagyrinplatinchlorids gewonnen.

Anagyrin-Aethyljodid: $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}J + H^{2}O$.

Diesen Versuch stellte ich analog dem der Methylierung mit Jodäthyl und wenig absolutem Alkohol an. Indessen wurde bei diesem Verfahren nur ein kleiner Teil des angewandten Anagyrins im gewünschten Sinne angegriffen. Den festen Anteil (I) des Reaktionsproduktes sonderte ich von dem flüssig gebliebenen und krystallisierte ihn aus heissem absolutem Alkohol um. Der flüssige Anteil wurde durch Eindunsten von überschüssigem Aethyljodid und Alkohol befreit, und der Rückstand schliesslich aus absolutem Alkohol unter Mitwirkung von Aether krystallisiert erhalten (II).

I. Umkrystallisierter, fester Anteil.

Weingelbe, zerbrechliche Nadeln, teils durchsichtig, teils undurchsichtig.

0,1930 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1165 g AgJ = 0,0629 g J = 32,59 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}J$:
J.	32,59 %	31,59 %
		für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot HJ$:
		33,95 %.

Da der von mir ermittelte Jodgehalt zwischen den für jodwasserstoffsaures Anagyrin und Anagyrin-Aethyljodid berechneten Werten liegt, so musste ich vermuten, dass die analysierten Krystalle ein Gemisch der genannten Verbindungen darstellten. Ich versuchte daher, durch Umkrystallisation bei langsamster Verdunstung und Auslesen gleich ausgebildeter Krystalle eine Trennung zu ermöglichen; dies ist mir denn auch nach vieler Mühe wenigstens annähernd gelungen.

0,2456 g verloren bei 100° getrocknet 0,0108 g $H^{2}O$ = 4,39 %, 0,2348 g getrockneter Substanz lieferten 0,1387 g AgJ = 0,0750 J = 31,94 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}J + H^{2}O$:
$H^{2}O$.	4,39 %	4,28 %
		für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}J$:
J.	31,94 %	31,59 %.

II. Aus dem flüssigen Anteil.

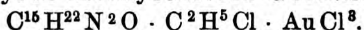
Weingelbe, sehr zarte Nadeln.

0,2100 g der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,1316 g AgJ = 0,07112 g = 33,86 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot HJ$:
J.	33,86 %	33,95 %.

Demnach befand sich in dem flüssigen Anteil des obigen Reaktionsproduktes nur jodwasserstoffsaures Anagyrin.

Anagyrin-Aethylchlorid-Goldchlorid.



$C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}Cl \cdot AuCl^{3}$.

Zur Darstellung dieses Salzes verwandte ich das Filtrat von der Jodbestimmung des Anagyrinäthyljodids. Der erhaltene amorphe Niederschlag wurde sofort abgesaugt, nur wenig mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und analysiert.

0,1986 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0640 g Au = 32,22 %.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}Cl \cdot AuCl^{3}$:
Au	32,22 %	32,04 %.

Acetylierungsversuch.

Die Oxydationsversuche, welche ich mit dem Anagyrin ausführte, (S. 208), um einen Einblick in die Konstitution des Anagyrinmoleküls zu gewinnen, veranlassten mich durch ihre Ergebnisse, das Studium über die Bindung des O-atoms des Anagyrins in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Für die Beurteilung der Analysenbefunde des erzielten Oxydationsproduktes schien mir vor allem die Prüfung auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe von Wichtigkeit zu sein.

Um über diesen letzterwähnten Punkt Aufschluss zu erhalten, kochte ich 2,0 g Anagyrin mit genügend Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig wasserfreiem essigsauren Natrium eine Stunde lang am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wurde hierauf unter zeitweiligem Zusatz von etwas starkem Alkohol bei gelinder Wärme eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft, und schliesslich die erzielte Lösung von dem essigsauren Natrium abfiltriert. Letztere diente nach der Verdünnung mit Wasser zur Darstellung einer Platindoppelverbindung in der üblichen Weise. Von den erzielten Krystallen, durch ihre Form und Farbe bereits als Anagyrinplatinchlorid gekennzeichnet, liess sich infolge eintretender Schwärzung und Zersetzung keine Schmelzpunktbestimmung ausführen.

0,1942 g verloren bei 100° und schliesslich bei 125° getrocknet 0,0078 g $H^{2}O$ = 4,02 %; 0,1864 g hinterliessen nach dem Glühen 0,0554 g Pt = 29,72 %.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot 2HCl \cdot PtCl^{4} + 1\frac{1}{2} H^{2}O$:
$H^{2}O$ = 4,02 %	3,95 %
	für $C^{15}H^{22}N^{2}O \cdot 2HCl \cdot PtCl^{4}$:
Pt = 29,72 %	29,67 %

Aus diesem Analysenbefunde erhellt, dass unter den angewandten Bedingungen keine Acetylierung des Anagyrins erfolgt ist. Es muss demnach als höchst wahrscheinlich angesehen werden, dass im Anagyrin keine Hydroxylgruppe enthalten ist, und stellt sich diese Base somit auch in dieser Eigenschaft dem Cytisin zur Seite.

Versuch des direkten Nachweises einer Butylgruppe im Anagyrin.

J. Herzig und H. Meyer[1]) haben uns mit einer brauchbaren Methode bekannt gemacht, welche erlaubt, Methylgruppen am Stickstoff auf einfache und sichere Weise zum quantitativen Nachweis zu bringen. Ihre Methode beruht auf dem Verhalten der Hydrojodide solcher alkylhaltiger Basen bei höherer Temperatur, durch welche sie unter Bildung von Jodalkyl und der alkylfreien Base oder deren Zersetzungsprodukten tiefergreifende Veränderung erleiden. Aber nicht nur für den Nachweis von Methylgruppen, sondern auch für den von Aethylgruppen fand dieser Weg praktische Verwertung. Ob auch kohlenstoffreichere Alkylgruppen in analoger Weise zur exakten Bestimmung gebracht werden können, liess sich aus der mir zugänglichen Litteratur nicht feststellen. Um so mehr Interesse musste eine Untersuchung erwecken, welche auf das Verhalten des Anagyrinhydrojodids (als jodwasserstoffsaures Butyl-Cytisin aufgefasst) unter den Bedingungen dieser Methode gerichtet war.

Die Versuche wurden in dem von Herzig und Meyer angegebenen Apparate unter Beachtung der von ihnen geforderten Kautelen ausgeführt. Die Zersetzungstemperatur, — d. h. die Temperatur, bei welcher Trübung der vorgelegten alkoholischen Silbernitratlösung eintrat, — wurde zwischen 320—330° gefunden.

I. 0,1612 g wasserfreies jodwasserstoffsaures Anagyrin lieferten 0,1298 g AgJ = 5,12 % CH^3 = 19,52 C^4H^9.

II. 0,2578 g derselben wasserfreien Substanz lieferten 0,0798 g AgJ = 1,94 % CH^3 = 7,48 % C^4H^9.

III. 0,2146 g lieferten ebenso 0,0726 g AgJ = 2,15 % CH^3 = 8,20 % C^4H^9.

Für jodwasserstoffsaures Anagyrin berechnet sich C^4H^9 = 15,24 %.

Wenn auch nach diesen Analysenbefunden der Beweis erbracht zu sein scheint, dass Anagyrin wenigstens eine CH^3-Gruppe an Stickstoff enthält, (für jodwasserstoffsaures Anagyrin berechnet sich CH^3 = 4,01 %), so bin ich dennoch weit davon entfernt, diesen Schluss zu ziehen. Und zwar dies besonders deshalb, weil die bei sämtlichen Bestimmungen im Zersetzungskölbchen zurückgebliebene Substanz stets stark verkohlt war und mithin das Auftreten von Jodalkyl als sekundäres Zersetzungsprodukt nicht ausgeschlossen sein dürfte.

Nimmt man indessen an, dass Anagyrin thatsächlich ein Butylderivat des Cytisins ist, so lehrt obige Untersuchung, dass die Methode Herzig-Meyer nicht die quantitative Bestimmung kohlenstoffreicherer Alkyle am Stickstoff ermöglicht.

---

[1]) Monatshefte für Chemie, XV. 1894.

Oxydation des Anagyrins.

Bei der Vorerwägung, in welcher Weise die Oxydation des Anagyrins verlaufen würde, musste es als nicht ausgeschlossen erscheinen, dass, im Falle Anagyrin thatsächlich ein Butylabkömmling des Cytisins ist, eventuell die Seitenkette aboxydiert und ein Körper gebildet werde, der dem Cytisin oder einem Oxydationsprodukte desselben nahesteht. Diese Mutmassung hat sich nicht bestätigt, wie ich in der Folge näher ausführen werde.

Die Oxydation führte ich in der Weise aus, dass ich 10,0 Anagyrin in etwa 300,0 Wasser löste und nach und nach in der Kälte mit einer Baryumpermanganatlösung (1 : 10) versetzte, bis die bei jedesmaligem Zusatze des Permanganats entstehende und beim Umschwenken alsbald verschwindende Rotfärbung etwa fünf Minuten bestehen blieb. Der gebildete Manganniederschlag wurde abgesaugt und mehrere Male mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden durch hinreichenden Zusatz verdünnter Schwefelsäure von Baryum befreit, auf dem Wasserbade eingeengt, alkalisch gemacht und endlich mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein blendend weisser Rückstand aus grossen strahligen Krystallen. Diese konnten durch Umkrystallisation aus Chloroform, Alkohol, Aceton oder Wasser nicht gereinigt werden, da sie in den genannten Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich waren. Sie erwiesen sich hingegen als in Aether, Ligroin und Petroläther sehr schwer löslich. Durch Kombination von Chloroform mit Ligroin oder Petroläther gelang es mir, ein für das Anagyrinoxyd[1]) geeignetes Krystallisationsverfahren zu finden. Ich verfuhr derart, dass ich das Anagyrinoxyd zunächst in wenig Chloroform löste und nunmehr etwa die vierfache Menge Ligroin oder Petroläther — ohne Rücksicht auf die eintretende starke Trübung — zufügte. Erwärmte ich diese Mischung auf dem Dampfbade, so klärte sie sich anfänglich auf. Alsbald aber setzten sich schöne, grosse seidenweiche Nadeln an den Gefässwandungen an, oder es bildeten sich bei dem Abkühlen sternförmige kleinere Nadeln. Der Schmelzpunkt der reinsten Krystalle lag bei 195°. Ich habe von diesem neuen Körper einige Analysen ausgeführt, doch sehe ich davon ab, den hierbei erhaltenen Resultaten schon jetzt beweisende Kraft beizulegen, weil einerseits das Analysenmaterial noch nicht völlig rein war, andererseits es nicht ganz sicher

---

[1]) So will ich vorläufig das Oxydationsprodukt des Anagyrins benennen, ohne mit diesem Ausdruck irgend eine nähere Bestimmung des Verlaufes der Oxydation geben zu wollen. Diese behalte ich mir für weitere Untersuchungen vor.

ist, dass das den Krystallen anhaftende Ligroin bei dem Trocknen bei 110° vollständig abgegeben wurde. Die Analyse des später zu beschreibenden Goldsalzes lieferte Ergebnisse, welche weit mehr Aufschluss über den Verlauf der Oxydation geben können.

Das Anagyrinoxyd besitzt die Fähigkeit, empfindliches blaues Lackmuspapier zu röten, dennoch verhält es sich im übrigen wie eine Base, indem es nicht nur ein gut charakterisiertes Goldsalz, sondern auch ein Platin- und Quecksilberdoppelsalz bildet. Auch wurde die Existenz eines krystallwasserhaltigen, leicht löslichen salzsauren Salzes nachgewiesen.

Das optische Verhalten des Anagyrinoxyds ist dasselbe wie das des Anagyrins; sowohl in neutraler wässeriger, als in salzsaurer Lösung konnte im Laurent'schen Halbschattenapparat deutliche Linksdrehung konstatiert werden. Es schien mir ferner eine Prüfung, ob das Anagyrinoxyd ebenso wie Cytisin und Anagyrin die v. d. Moer'sche Reaktion liefert, von Interesse zu sein. Zu diesem Zwecke wurde, ebenso, wie es bei der Prüfung auf optische Aktivität geschehen war, aus gut ausgebildeten Krystallen des Golddoppelsalzes durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Vertreiben des letzteren, alkalisch Machen und schliessliche Isolirung des fraglichen Körpers mittelst Chloroform ein einwandfreies Material dargestellt. Die Reaktion trat mit einer Schärfe ein, die nichts zu wünschen übrig liess. Ich schliesse aus dieser Thatsache, dass sich bei dem Oxydationsprodukte der dem Cytisin und Anagyrin eigentümliche chemische Charakter erhalten hat.

Anagyrinoxyd-Goldchlorid.

Zur Darstellung des Goldsalzes verfährt man am vorteilhaftesten in der Weise, dass man zu einer salzsauren mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzten und bis zum Sieden erhitzten Lösung des Anagyrinoxyds eine hinreichende Menge Goldchloridlösung, welche mit Alkohol versetzt und ebenfalls etwas erwärmt ist, hinzufügt. Nach dem Erkalten und längeren Stehen resultieren auf diese Weise lange, hellgelbe oder goldgelbe, durchsichtige Nadeln. Krystallisiert man diese aus heissem Alkohol bei langsamster Verdunstung um, so lassen sich kräftig ausgebildete, dunkel-goldgelbe durchsichtige Säulen gewinnen. Sehr häufig wurde auch eine farrenblattartige, sehr schöne Verwachsung der Krystalle beobachtet. Nach der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Dr. Schwantke die Güte hatte auszuführen, stellt das Anagyrinoxydgoldchlorid kleine, bräunliche, stark glänzende prismatische Krystalle des rhombischen Systems dar, Prismenwinkel = 80° 32'. Die spitze Kante ist durch die (sehr schmale) Längsfläche gerade abgestumpft. Am freien Ende die Basis. Doppel-

brechung sehr stark, optische Axenebene wahrscheinlich die Basis. Der Axenwinkel ist sehr klein, so dass die Prismenflächen im konvergenten Lichte das Bild schief zur Axe getroffener Platten einaxiger Krystalle gewähren.

Eine zweite Krystallisation des Goldsalzes, haarförmige, gelbliche, seidenglänzende Nadeln, erwies sich durch die analogen optischen Eigenschaften (sehr starke Doppelbrechung und sehr kleiner Axenwinkel) und den approximativ auf 81° bestimmten Prismenwinkel als mit der vorigen identisch.

Das Goldsalz ist in kaltem und heissem Wasser, auch bei Gegenwart von Salzsäure nur schwer, unter geringer Reduktion, löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°.

Bei der Analyse wurden folgende Durchschnittswerte gefunden, auf deren Interpretation und Verwertung ich später weiter eingehen will.

Au = 32,58 %
Cl = 23,96 „
C = 30,5 „
H = 3,8 „

Da dem Anagyringoldchlorid der höhere Goldgehalt von 33,57 % entspricht, so muss bei der Oxydation des Anagyrins eine Verbindung mit höherem Molekulargewichte, durch Aufnahme von Sauerstoff, in der einen oder anderen Weise gebildet worden sein.

Anagyrinoxyd-Platinchlorid.

Während das Anagyrin mit Platinchlorid ein in kaltem und heissem Wasser ausserordentlich schwer lösliches Doppelsalz liefert, ist das Anagyrinoxyd-Platinchlorid durch seine Leichtlöslichkeit gekennzeichnet. Es krystallisiert aus Wasser in sternförmig angeordneten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 240°; gleichzeitig mit dem Schmelzen tritt Schwarzfärbung und Zersetzung ein.

0,2348 g verloren bei 100° getrocknet 0,0118 g H^2O = 5,04 %.

0,2230 g des getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0656 g Pt = 29,41 %.

Anagyrinoxyd-Quecksilberchlorid.

Dieses Salz ist ebenfalls für das Oxydationsprodukt höchst charakteristisch. Von dem Anagyrinquecksilberchlorid unterscheidet es sich dadurch, dass es in salzsäurehaltigem Wasser bedeutend leichter löslich ist. Seine Gewinnung macht nicht die geringste Schwierigkeit.

Nach Herrn Dr. Schwantke's Untersuchungen sind die äusserst leicht zerbrechlichen, stark glänzenden, farblosen Krystalle prismatisch, dünntafelig nach der einen Fläche, welche die spitze Kante eines

Prismas von 66° gerade abzustumpfen scheint (es konnte nur auf Schimmereinstellung gemessen werden). Die eine Kante der Kombination war noch durch eine weitere Fläche unter cirka 21° zur Tafelfläche schief abgestumpft. Durch skelett-artiges Wachstum zeigen die Krystalle an den Seiten einspringende Winkel und einen u-förmigen Durchschnitt. Endflächen am freien Ende waren nicht zu beobachten. Auslöschung gerade, parallel der Längsrichtung. Auf der Tafelfläche sieht man im konvergenten Lichte eine Axe seitlich austreten. Krystallsystem monoklin?

Das Salz schmilzt bei 226—227°. Es enthält kein Krystallwasser.

0,2296 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0934 g HgS = 35,06 % Hg und 0,1731 g AgCl = 0,0428 g Cl = 18,64 %.

Untersuchungen zur Feststellung des Oxydationsverlaufes.

Die ursprüngliche Meinung, dass eine im Anagyrin vielleicht vorhandene — $CH^2 \cdot OH$ Gruppe bei der Oxydation in — COH oder COOH übergegangen sein könnte, musste ich, nachdem der Nachweis einer OH-Gruppe im Anagyrin nicht gelungen war, als sehr unwahrscheinlich aufgeben. Eine andere Erwägung, der ich die Voraussetzung zu Grunde legte, dass das Anagyrin ein N-alkyliertes Cytisin ist, führte mich zu der Mutmassung, dass eine — CH^3-gruppe der Seitenkette in — $CH^2 \cdot OH$ umgewandelt sein könnte. Endlich veranlassten mich die Ergebnisse einer vor kürzerer Zeit von W. Wernick und R. Wolffenstein[1]) veröffentlichten Arbeit „Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylierte Piperidinbasen" zu Untersuchungen in derselben Richtung.

Versuch, das Anagyrinoxyd zu acetylieren.

War die Oxydation derart verlaufen, dass aus einer — CH^3-gruppe eine — $CH^2 \cdot OH$-gruppe hervorgegangen war, so musste durch erfolgende Acetylierung der Nachweis des entstandenen Hydroxyls zu führen möglich sein. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, kochte ich 0,2 g Anagyrinoxyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wurde nunmehr vorsichtig zur Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrid eingedunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und nach dem Ansäuren mit Salzsäure mittelst Goldchlorid in eine Doppelverbindung übergeführt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag lieferte nach der Umkrystallisation aus Alkohol gelbe, durchsichtige Nadeln, welche bei 225° schmolzen.

0,2166 g lieferten nach dem Glühen 0,0702 g Au = 32,41 %.

---

[1]) Ber. XXXI, S. 1553.

Aus dem Resultate dieser Goldbestimmung in Verbindung mit dem der Schmelzpunktbestimmung geht hervor, dass unter obigen Bedingungen keine Acetylierung des Anagyrinoxyds erfolgt ist. Mithin musste die Annahme, dass bei der Oxydation eine Hydroxylgruppe enstanden sein könnte, sehr zweifelhaft erscheinen

Versuch, das Anagyrinoxyd zu benzoylieren.

Da genugsam Fälle bekannt sind, bei denen der Nachweis von Hydroxyl infolge besonderer Konstellation der übrigen Elemente nicht durch Acetylierung erbracht werden konnte, studierte ich, um das negative Resultat der vorgenommenen Acetylierung weiter zu bestätigen, das Verhalten des Anagyrinoxyds zu Benzoësäureanhydrid. Zu diesem Zwecke schmolz ich in einem verschlossenen Röhrchen eine kleine Menge des Oxydationsprodukts mit einer genügenden Menge Benzoësäureanhydrid zusammen und erhitzte während zwei Stunden im Wasserbade. Der Inhalt wurde alsdann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, und aus dem Filtrate ein Goldsalz dargestellt. Die erzielten Krystalle schmolzen bei 224⁰ und konnten somit, wie durch eine Goldbestimmung weiter bestätigt wurde, mit dem Goldsalz des unveränderten Anagyrinoxyds identifiziert werden.

0,2422 g hinterliessen nach dem Glühen 0,0792 g Au = 32,70 %.

Nach den bei der Acetylierung und Benzoylierung gesammelten Erfahrungen ist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Anagyrinoxyd höchst unwahrscheinlich.

Verhalten gegen Hydroxylamin.

Diese Untersuchung sollte darüber Aufschluss geben, ob das Anagyrinoxyd ein doppelt gebundenes O-atom enthält oder nicht. Die Versuchsanordnung war derart, dass ich eine kleine Menge des neuen Körpers mit etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und soviel Natriumkarbonat, als zur Abscheidung des freien Hydroxylamins nötig, in wässeriger Lösung zusammenbrachte und das Gemisch erst bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich bei Dampfbadwärme sich längere Zeit selbst überliess. Die Flüssigkeit wurde eingedunstet, mit Alkohol aufgenommen, und daraus eine Golddoppelverbindung hergestellt. Die erzielten goldgelben Krystalle schmolzen bei 225⁰, stellten also das Doppelsalz des unveränderten Anagyrinoxyds dar. Der Nachweis eines doppelt gebundenen O-atoms konnte mithin nicht erbracht werden. Indessen könnte auch in diesem Falle die Ketonfunktion, ähnlich wie es Partheil (S. später) für das Cytisin annimmt, und ich für das Anagyrin als sehr wahrscheinlich erachte, infolge besonderer Konfiguration der übrigen Elemente paralysiert sein.

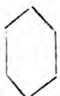
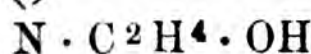
Reduktionsversuche.

Die diesbezüglichen Versuche unternahm ich, veranlasst durch die Ergebnisse der bereits erwähnten Arbeit von W. Wernick und R. Wolffenstein[1]). Merling[2]) erhielt durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und N-Methylpiperidin eine Verbindung, die er Oxymethylpiperidin nannte und durch folgende Konstitutionsformel erläuterte:

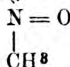


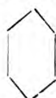
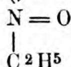

Durch Reduktion bildete sich aus dieser Base das Ausgangsmaterial zurück. Während Wasserstoffsuperoxyd bei den sekundären Piperidinbasen auf die Bindung des N-Atoms funktionsändernd[3]) einwirkt, sollten sich also die N-alkylierten Piperidinbasen unter denselben Bedingungen wesentlich anders verhalten.

Wernick und Wolffenstein, welche dieses Verhalten für wenig wahrscheinlich ansahen, nahmen den von Merling beschriebenen Oxydationsversuch unter denselben Kautelen mit N-Aethylpiperidin vor, um das hierbei entstehende Reaktionsprodukt, — nach Merling'scher Auffassung also folgendermassen konstituiert — in

seinen Eigenschaften mit eben derselben von Ladenburg[4]) beschriebenen, aus Piperidin mit Glykolchlorhydrin dargestellten Verbindung, dem Piperäthylalkamin, vergleichen zu können. Sie gelangten hierbei zu einer neuen Base, welche sich chemisch und physikalisch von der Ladenburg'schen unterschied und änderten auf Grund ihrer Untersuchungen, durch welche die lockere Bindungsweise des O-Atoms an Stickstoff bewiesen ist, die Merling'sche Bezeichnung Oxymethylpiperidin in Methylpiperidinoxyd und Oxyäthylpiperidin analog in Aethylpiperidinoxyd um, wie die folgenden Formeln illustrieren:

Da das Anagyrin ebenfalls als eine N-alkylierte Base anzusehen ist, schien mir eine Untersuchung darüber angebracht zu sein, ob bei

---

[1]) Ber. XXXI, S. 1553.

[2]) Ber. XXV, S. 3123.

[3]) Ber. XXV, S. 2777. XXVI, S. 2991. XXVIII, S. 1459. XXIX, S. 1959. XXX, 2189.

[4]) Ber. XIV, S. 1877.

dem Anagyrinoxyd ähnliche Verhältnisse bezüglich der Bindung des O-Atoms vorlägen, wie sie die genannten Autoren für N-alkylierte Piperidinbasen nachgewiesen haben. Wenn bei der Reduktion des Anagyrinoxyds Anagyrin zurückgebildet wurde, so war nicht nur über die Bindungsweise des O-Atoms Klarheit geschaffen, sondern auch eine Inaktivierung des Anagyrins zu erwarten.

Das Anagyrinoxyd zeigte indessen bei der Einwirkung der verschiedenen Reduktionsmittel ein anderes, völlig stabiles Verhalten. Weder mit Zink und Salzsäure, noch mit schwefeliger Säure in der Kälte und der Wärme (in Druckflasche) konnte eine Sauerstoffabspaltung erzielt werden; stets wurde, wie durch Umwandlung der Reaktionsprodukte in die Goldsalze zu beweisen war, nur unverändertes Anagyrinoxyd zurückgewonnen. Da ferner letzteres nicht wie Aethylpiperidinoxyd aus Jodkaliumslösung Jod frei macht, scheint das O-Atom nicht in peroxydartiger Bindung vorhanden zu sein.

Verhalten des Anagyrinoxyds zu salpetriger Säure.

Zum Nachweis, dass in dem Oxydationsprodukt eine tertiäre Base vorliegt, wurde eine Probe desselben mit Natriumnitrit und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach der Verdunstung des letzteren hinterblieb der ursprüngliche Körper, wie durch den Schmelzpunkt dieser Krystalle — 195° —, sowie durch den des daraus dargestellten Goldsalzes — 225° — bewiesen wurde. Der tertiäre Charaktar des Anagyrinoxyds ist, da es keine Nitrosoverbindung liefert, demnach festgestellt.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen gestatten die endgültige Feststellung des chemischen Verhältnisses zwischen Anagyrinoxyd und Anagyrin noch nicht, da sie nur zu erkennen geben, wie der Oxydationsverlauf aller Wahrscheinlichkeit nach nicht war. Trotzdem scheint es mir zweckmässig, die von mir für das Anagyrinoxyd und dessen Derivate ermittelten Analysenwerte mit einem Abkömmling des Anagyrins in Vergleich zu stellen, in dem zwei H-Atome aboxydiert bezüglich durch ein O-Atom vertreten sind.

Freies Anagyrinoxyd. Schmelzpunkt 195°.

	Gefunden:	Mittelwert:	Berechnet für $C^{15}H^{20}N^2O^2$:
C.	69,62 % 68,73 %	69,17 %	69,23 %
H.	7,26 %	7,26 „	7,69 „
N.	10,36 „	10,37 „	10,76 „

Anagyrinoxyd-Goldchlorid. Schmelzpunkt 225°.

	Gefunden:	Mittelwert:	Berechnet für $C^{15}H^{20}N^2O^2 \cdot HAuCl^4$:
C.	29,98 / 30,68 %	30,33 %	30,27 %
H.	3,56 / 4,05 „	3,80 „	3,83 „
Au.	32,41 / 32,48 / 32,45 / 32,64 / 32,71 / 32,56 / 32,82 „	32,58 „	32,79 „
Cl.	23,96 %	23,96 „	23,68 „

Anagyrinoxyd-Platinchlorid. Schmelzpunkt 240°.

	Gefunden:	Berechnet für
		$C^{15}H^{20}N^2O^2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl^4 + 2\,H^2O$:
H_2O.	5,04 %	5,08 %
		für $C^{15}H^{20}N^2O^2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl^4$:
Pt.	29,41 %	29,05 %.

Anagyrinoxyd-Quecksilberchlorid. Schmelzpunkt 226—227°.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{20}N^2O^2 \cdot HCl \cdot HgCl^2$:
Hg.	35,06 %	35,24 %
Cl.	18,64 „	18,76 „

Versuche zur Partialsynthese des Anagyrins durch Butylierung des Cytisins.

Einwirkung von Isobutyljodid auf Cytisin.

Während Methyl- und Aethyljodid sich verhältnismässig leicht schon in der Kälte teilweise mit Cytisin vereinigen, wie die diesbezüglichen Versuche von Partheil[1]) gezeigt haben, findet bei dem Zusammenbringen von Cytisin und Isobutyljodid in der Kälte keine wahrnehmbare Wechselwirkung statt.

Zuerst wurde ein orientierender Versuch mit 1,5 g Cytisin vorgenommen, indem dieses mit überschüssigem Isobutyljodid in einer Druckflasche drei Stunden im Dampfbade erhitzt wurde. Der braungefärbte Inhalt der Flasche war nach dem Abkühlen teilweise fest geworden und liess innerhalb der am Boden haftenden zähen Masse deutlich weisse Partikelchen erkennen. Das darüber stehende überschüssige Isobutyljodid wurde abgegossen, und der Rückstand nach

1) Dieses Archiv 1892.

dem Lösen in wenig Wasser an lichtgeschütztem Orte über Schwefelsäure zur Krystallisation bei Seite gestellt. Als jedoch nach Verlauf einer Woche das Reaktionsprodukt nur zu einer harzartigen Masse eintrocknete, welche keine Neigung zur Krystallbildung zeigte, wurde sie in 96 prozent. Alkohol gelöst und wieder in der gleichen Weise der Verdunstung überlassen; aber auch hierbei restierte nur eine zähe Masse. Diese wurde in Wasser gelöst, von ausgeschiedenem Harze durch Filtrieren befreit und mit Chlorsilber digeriert. Das Filtrat von dem überschüssigen Chlorsilber und gebildeten Jodsilber diente zur Darstellung eines Platindoppelsalzes. Die Versuche, ein Gold- und Quecksilberdoppelsalz zu erhalten, missglückten teils infolge eintretender Reduktion, teils infolge entstandenen Harzes. Das Platinsalz, welches schliesslich in Gestalt rötlich-gelber, warzenförmiger Krystalle erhalten wurde, schmolz unscharf bei 243° unter vorheriger Braunfärbung.

0,1958 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0482 g Pt = 24,61 %.

Für die theoretisch möglichen Platinsalze eines butylierten Cytisins berechnen sich:

(Mono-) $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6$ = 29,67 % Pt,

(Di-) $[C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O]^2 H^2PtCl^6$ = 21,57 „ Pt.

Der von mir ermittelte Platingehalt ist jedoch mit keinem dieser berechneten Werte in Einklang zu bringen. Dagegen stimmt die gefundene Menge sehr gut auf das Dicytisinplatinchlorid — $(C^{11}H^{14}N^2O)^2H^2PtCl^6$ —, welches 24,63 % Pt enthält. Auch das Aeussere der analysierten Krystalle passt gut auf das, was Partheil (l. c.) über Dicytisinplatinchlorid angiebt.

Da nicht zu erwarten stand, dass eine Butylierung des Cytisins in irgend einem Falle quantitativ gelingen würde, obiger Versuch ferner nicht entscheiden liess, ob die gewünschte Reaktion auch nur teilweise eingetreten war, wurde er mit einer grösseren Menge Cytisin, etwa 10,0 g, wiederholt. Diesmal wurde jedoch der nach dem Erkalten teilweise festgewordene Inhalt der Druckflasche, nachdem das überschüssige Isobutyljodid abdestilliert worden war,' mit absolutem Alkohol aufgeweicht, und hierdurch die Abscheidung eines weisslich-gelben Pulvers erzielt. Die schliesslich nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol gewonnenen weingelben Prismen schmolzen noch nicht bei 250°.

1. 0,2774 g verloren bei 100° getrocknet 0,0146 g H^2O = 5,26 %; 0,2628 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1930 g AgJ = 39,68 % J.

Gefunden:	Berechnet für jodw. Cytisin
	$C^{11}H^{14}N^2O \cdot HJ + H^2O$:
H^2O. 5,26 %	5,35 %
	für $C^{11}N^{14}N^2O \cdot HJ$:
J. 39,68 %	39,93 %.

Einem Butyl-Cytisinjodid würde ein Jodgehalt von 33,95 % entsprechen.

Das Filtrat dieser Jodbestimmung wurde durch Salzsäure von dem überschüssigen Silbernitrat befreit und zur Darstellung eines Platindoppelsalzes in der üblichen Weise benutzt. Die erzielten hellgelben, durchsichtigen Krystalle zersetzten sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

0,2129 g verloren bei 100° getrocknet 0,0142 g H^2O = 6,66 %; 0,1987 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0645 g Pt = 32,46 %.

Gefunden:	Berechnet für Monocytisinplatinchlorid $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 2\frac{1}{2} H^2O$:
H^2O. 6,66 %	6,98 %
	für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl_6$:
Pt. 32,46 %	32,44 %.

Aus den Daten der Jod- und Platinbestimmung geht hervor, dass in den bei der Butylierung des Cytisins gewonnenen Krystallen nichts anderes als jodwasserstoffsaures Cytisin vorlag.

Die braune Flüssigkeit, von der das als jodwasserstoffsaures Cytisin erkannte Pulver durch Absaugen getrennt worden war, wurde zur weiteren Untersuchung mit Aether überschichtet. Es gelangten bei diesem Verfahren nach mehrtätigem Stehen jedoch nur vereinzelte, stark gefärbte Krystalle zur Abscheidung. Ich liess deshalb die Flüssigkeit bei mässiger Wärme eindunsten und löste den Rückstand nunmehr in jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser auf. Es kam hierbei zur Abscheidung harzartiger Flocken, die abfiltriert wurden. Durch Eindunsten über Schwefelsäure restierte schliesslich ein gelblich braunes Liquidum, das nach langem Stehen geringe Krystallbildung zeigte. Jedoch blieb die Mühe, diese Krystalle von der firnisartigen Mutterlauge zu trennen, ohne Erfolg.

Schliesslich wurde mit einem Teile der in Wasser gelösten zähen Masse eine Umsetzung mit Chlorsilber vorgenommen, um durch das Studium herzustellender Gold- und Platinsalze die Frage entscheiden zu können, ob unter den angewandten Versuchsbedingungen überhaupt eine Butylierung erfolgt war. Die Versuche, ein Goldsalz darzustellen, schlugen fehl. In allen Fällen ballte sich das abgeschiedene amorphe Goldsalz bei dem Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol zu harzigen, sehr schwer löslichen Tropfen zusammen, und die nach dem Erkalten der Lösungen abgeschiedene Substanz besass ganz dieselbe ölig-harzartige Beschaffenheit. Das Gold wurde deshalb aus der heissen Lösung der amorphen Substanz mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, und nach dem Entfernen des letzteren zur Herstellung eines Platinsalzes geschritten. Nach vielem vergeblichen Bemühen gelang

es mir schliesslich, gelblich-rote, warzenförmige Krystalle zu gewinnen, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Dicytisinplatinchlorid besassen.

0,2542 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0628 g Pt = 24,70 %.

Gefunden:		**Berechnet für $(C^{11}H^{14}N^2O)^2H^2PtCl^6$.**
Pt.	**24,70 %**	**24,61 %.**

Der Rest des Rückstandes wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht und nunmehr mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt. Die Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen zähen gelbbraunen Firnis, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, sodann mit Platinchloridlösung versetzt wurde. Hierbei kam es nur zur Bildung gelatinöser Häutchen. Die Platindoppelsalzdarstellung verlief jedoch glatt, nachdem ich eine Reinigung mit obiger Flüssigkeit in der Art vorgenommen hatte, dass ich das Platin ausfällte. Aus dem schwefelwasserstofffreien Filtrate konnte ich nunmehr die für Monocytisinplatinchlorid charakteristischen glänzenden Nadeln mit Leichtigkeit erzielen.

Einwirkung von Isobutyljodid auf Cytisin bei Gegenwart von Isobutylalkohol.

Die Erfahrung lehrt, dass die Alkylierung mitunter durch die Gegenwart des korrespondierenden Alkoholes gefördert wird. Versuchsweise wurden 5,0 Cytisin mit überschüssigem Isobutyljodid und 5,0 Isobutylalkohol in einer Druckflasche im Dampfbade während drei Stunden erhitzt. Der Inhalt war nach dem Abkühlen grösstenteils fest geworden und liess nach mehrtägigem Stehen deutlich krystallinisches Gefüge erkennen. Er wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, und das gesammelte gelblich-weisse Krystallgemenge aus 96 % Alkohol umkrystallisiert. Die schliesslich gewonnenen weingelben Nadeln schmolzen noch nicht bei 250°.

0,2952 g verloren bei 100° getrocknet 0,0155 g H^2O = 5,24 %; 0,2797 g des getrockneten Salzes lieferten 0,2069 g AgJ = 0,1118 g J = 39,97 %.

Gefunden:		Berechnet für jodw. Cytisin
		$C^{11}H^{14}N^2O \cdot HJ + H^2O$:
H^2O.	5,24 %	5,35 %
		für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HJ$:
J.	**39,97 %**	**39,93 %.**

Die Flüssigkeit, von der das jodwasserstoffsaure Cytisin durch Absaugen getrennt worden war, diente nach der Umsetzung in das Chlorid zur Darstellung eines Platindoppelsalzes. Auch hier verhinderten anfänglich harzige Beimengungen die Krystallisation.

Nach wiederholter Reinigung durch Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff und Ausschütteln des alkalisch gemachten Filtrates

mit Aether-Chloroform gelang es schliesslich, eine krystallisierende Platinverbindung zu gewinnen. Leider reichte deren Menge zu einer quantitativen Bestimmung nicht aus. Das Salz besass ein von den beiden Cytisinplatinchloriden sehr verschiedenes Aeussere. Es stellte rote, undurchsichtige, gebogene Körnchen dar; sie wurden vorläufig aufbewahrt und später mit ähnlichen näher untersucht.

Einwirkung von Isobutyljodid auf Cytisin bei Gegenwart von Isobutylalkohol im zugeschmolzenen Rohre bei 150°.

In einem Cariusrohre wurden 5,0 Cytisin, 5,0 Isobutylalkohol und überschüssiges Isobutyljodid eingeschmolzen und während sechs Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt wurde nach dem Oeffnen des Rohres mit absolutem Alkohol versetzt, und alsdann eine Trennung des unveränderten Cytisins mit Phenylsenföl vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden Alkohol und überschüssiges Isobutyljodid durch Abdestillation entfernt und der bei mässiger Wärme erzielte Eindunstungsrückstand nach Zusatz von hinreichend Kalilauge mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine braungelbe Masse, deren Lösung in absolutem Alkohol auf Zusatz von Phenylsenföl alsbald eine reichliche Abscheidung des leicht zu charakterisierenden Cytisinthioharnstoffes zeigte. Nach sechsstündigem Stehen wurde die Mutterlauge dieser Krystalle durch Eindampfen nach Zusatz von etwas Salzsäure von dem Ueberschusse an Phenylsenföl befreit. Ich versuchte nun, die wässerige Lösung des hierbei erhaltenen Rückstandes in ein Platinsalz zu verwandeln, indessen machten sich harzartige Anteile störend geltend. Schliesslich wurde eine sehr geringe Menge rötlicher Körner erhalten, welche eine gekrümmte Form aufwiesen und wegen ihrer Aehnlichkeit mit früher (s. oben) gewonnenen vereinigt wurden.

Einwirkung von Isobutylbromid auf Cytisin.

Dieser Versuch wurde mit 1,5 g Cytisin und einem Ueberschusse von Isobutylbromid in der üblichen Weise in einer Druckflasche ausgeführt. Die Reaktion suchte ich durch dreistündiges Erhitzen im Dampfbade zu bewerkstelligen. Der Inhalt hatte sich bei dieser Behandlung bräunlich gefärbt, liess aber nur geringe Krystallbildung an der Gefässwandung wahrnehmen. Nach mehrtägigem Stehen war jedoch die Flüssigkeit grösstenteils zu gelblich gefärbten Krystallen erstarrt. Der darüber stehende flüssige Anteil hinterliess bei der freiwilligen Verdunstung einen kaum erwähnenswerten Rückstand.

Die gelblichen Krusten wurden mit absolutem Alkohol angeschlemmt und das nur noch wenig gefärbte Pulver nach dem Ab-

saugen aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die erzielten grossen weissen Nadeln schmolzen noch nicht bei 250°.

0,2204 verloren bei 100° getrocknet 0,0142 g H^2O = 6,44%; 0,2062 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1435 g AgBr = 29,61% Br.

Gefunden:		Berechnet für bromw. Cytisin $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HBr + H^2O$:
H^2O.	6,44%	6,23%
		für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HBr$:
Br.	29,61%	29,52%.

In der Hauptsache war also nur bromwasserstoffsaures Cytisin gebildet worden. Doch lieferte auch hier die Mutterlauge der analysierten Krystalle nach der Ueberführung in das Chlorid neben den charakteristischen Krystallen des Monocytisinplatinchlorids geringe Mengen rötlicher, gekrümmter Körnchen.

Letztere wurden mit denen, welche bei den vorhergehenden Butylierungsversuchen resultierten, vereinigt und analysiert.

0,1462 g verloren bei 100° getrocknet 0,0062 g H^2O = 4,24%; 0,1400 g des getrockneten Salzes hinterliessen 0,0340 g Pt = 24,28%.

Diese rötlichen Körner konnten nicht als das Platinsalz eines Butyl-Cytisins angesehen werden; wahrscheinlich bestanden sie nur aus unreinem Dicytisinplatinchlorid, welches zwar gewöhnlich wasserfrei krystallisiert, aber bereits von Buchka und Magalhaes[1]) krystallwasserhaltig (2 Mol.) aufgefunden wurde.

Gefunden:		Berechnet für Dicytisinplatinchlorid $(C^{11}H^{14}N^2O)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$:
H^2O.	4,24%	4,36%
		für $(C^{11}H^{14}N^2O)^2H^2PtCl^6$:
Pt.	24,28%	24,63%.

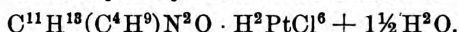
Einwirkung von Isobutyljodid auf Cytisin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd.

Dem in einer Druckflasche befindlichen Cytisin wurde eine gleiche Menge festen Kalihydrats, ferner überschüssiges Isobutyljodid und wenig absoluter Alkohol zugefügt. Nach dreistündlichem Erhitzen im Wasserbade säuerte ich den erkalteten braunen, flüssigen Inhalt mit Jodwasserstoffsäure an und vertrieb den Alkohol sowie das überschüssige Alkyljodid durch vorsichtiges Eindunsten. Der zähe Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Chlorsilber umgesetzt, die erzielte Lösung schliesslich, da aus einer Probe die Darstellung einer Platinverbindung nicht gelingen wollte, alkalisch gemacht und mit

[1]) Bericht d. d. chem. Gesellsch. XXIV, 225 u. Diss. v. Magalhaes.

Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres wurde abdestilliert und der Rückstand nach erfolgtem Lösen in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid versetzt, die gelbe Fällung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und die Lösung der langsamen Verdunstung anheimgestellt.

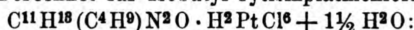
Isobutyl-Cytisin-Platinchlorid.



$$C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 1\tfrac{1}{2}H^2O.$$

Anfänglich krystallisierte ein dunkelrotes, durchsichtiges, nadelartiges Doppelsalz aus, welches, als die Abscheidung der charakteristischen Krystalle des Monocytisinplatinsalzes begann, noch rechtzeitig ausgelesen werden konnte. Dieses Salz beginnt bei 230° braun zu werden und zersetzt sich wenig über 250°.

0,2186 g verloren bei 100° getrocknet 0,0084 g H^2O = 3,84%; 0,2102 g hinterliessen beim Glühen 0,0620 Pt = 29,49%.

Gefunden:		Berechnet für Isobutyl-Cytisinplatinchlorid
		 $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 1\tfrac{1}{2}H^2O$:
H^2O.	3,84%	3,95%
		für $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6$:
Pt.	29,47%	29,67%.

Diese analytischen Daten beweisen, dass das alkoholische Alkali in der That die Alkylierung mit kohlenstoffreicherem Alkyljodid in diesem Falle günstig beeinflusst hatte. Indessen war die Ausbeute (aus 2,0 Cytisin waren nur etwa 0,25 g Platindoppelsalz erhalten worden) doch eine solch geringe, dass ich auf eine Vergleichung dieses Abkömmlings des Cytisins mit dem Anagyrin und seinen Salzen zunächst Verzicht leisten musste.

Einwirkung von tertiärem Butylchlorid auf Cytisin.

Der Versuch wurde mit 3,0 Cytisin und überschüssigem tertiärem Butylchlorid in der Druckflasche vorgenommen, und die Dauer des Erhitzens auf drei Stunden bemessen. Der Inhalt war nach dieser Zeit deutlich in zwei Schichten getrennt, eine untere dunkelbraune, zähe, schmierige und eine darüber stehende rotbraune leichtbewegliche. Letztere wurde abgegossen; sie hinterliess nach dem Eindunsten einen geringen gelblich-braunen Rückstand, der in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt wurde. Es trat hierbei Reduktion ein. Doch kamen aus dem Filtrate alsbald gelbe glänzende Krystalle zur Abscheidung.

0,3494 g verloren bei 100° getrocknet 0,0252 g H^2O = 7,21%; 0,3242 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1056 g Pt = 32,57%.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 2\frac{1}{2} H^2O$:
H^2O. 7,21%	6,98%
	für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl^6$:
Pt. 32,57%	32,44%.

Nach mehrtägigem Stehen war der schmierige Inhalt der Druckflasche teilweise erstarrt. Er wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung gelinde erwärmt, um die letzten Spuren anhaftenden tertiären Butylchlorids zu entfernen, alsdann in üblicher Weise in das Platinsalz verwandelt. Da hierbei Reduktion eintrat, wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff zur Reinigung ausgefällt, und das schwefelwasserstofffreie Filtrat von neuem mit Platinchlorid versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich hellgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus, welche, ohne vorher zu schmelzen, sich beim Erhitzen zersetzten.

0,2562 g verloren bei 100° getrocknet 0,0182 g H^2O = 7,10%; 0,2380 g des getrockneten Salzes hinterliessen 0,0774 g Pt = 32,52%.

Gefunden:	Berechnet für Monocytisinplatinchlorid $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 2\frac{1}{2} H^2O$:
H^2O. 7,10%	6,98%
	für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl^6$:
Pt. 32,52%	32,44%.

Aus den Mutterlaugen krystallisierte ein dunkelgoldbraun gefärbtes durchsichtiges Salz aus, welches indessen, wie die unten stehende Analyse beweist, ebenfalls nur Monocytisinplatinchlorid darstellte.

0,2258 g verloren bei 100° getrocknet 0,0166 g H^2O = 7,35% und lieferten 0,0682 g Pt = (für wasserfreies Salz) 32,60%.

Einwirkung von normalem Butyljodid auf Cytisin.

Der Versuch wurde analog dem letztbeschriebenen ausgeführt. Der Inhalt der Druckflasche war nach dreistündigem Erhitzen in dem Dampfbade grösstenteils fest geworden. Die durch Umkrystallisation gewonnenen gelblichen Krystalle schmolzen noch nicht bei 250°.

0,2298 g verloren 6 Stunden bei 100° getrocknet 0,0004 g H^2O; sie ergaben 0,1499 g AgJ = 35,3% J.

Es berechnen sich für

jodw. Butylcytisin:	33,95% J und für
jodw. Cytisin:	39,93 „ J.

Das Filtrat vorstehender Jodbestimmung wurde von überschüssigem Silbernitrat durch Salzsäure befreit und zur Darstellung eines Goldsalzes benutzt. Der entstandene amorphe gelbe Niederschlag schied sich nach dem Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser nur in braun-

gefärbten klebrigen Tropfen aus. Zur Reinigung wurde aus der heissen Lösung derselben das Gold mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und versucht, aus dem schwefelwasserstofffreien Filtrat von neuem ein Goldsalz darzustellen. Der umkrystallisierte Niederschlag stellte die für das Cytisingoldchlorid charakteristischen, rotbraunen, hakenförmig gekrümmten Nadeln dar, welche wie dieses bei 214—215^{0} schmolzen. Dass der Jodgehalt des Reaktionsproduktes von mir zu niedrig gefunden wurde, glaube ich auf die Beimengung harziger Verunreinigungen zurückführen zu müssen, zumal hierfür auch das eigentümliche Verhalten des Filtrates dieser Jodbestimmung zu sprechen scheint, doch ist auch die Beimischung eines butylierten Produktes vielleicht nicht ganz ausgeschlossen.

Die von dem jodwasserstoffsauren Cytisin getrennte braune Flüssigkeit wurde bei gelinder Wärme eingedunstet und mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Die sich abscheidenden harzigen Flocken wurden abfiltriert, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des letzteren zurückgebliebene gelblich-braune Firnis diente zur Darstellung eines Platindoppelsalzes in der üblichen Weise. Die nach mehrmaliger Umkrystallisation erhaltenen gelben glänzenden Krystalle konnten leicht mit Monocytisinplatinchlorid identifiziert werden.

Einwirkung von sekundärem Butyljodid auf Cytisin.

Der Versuch wurde analog den früheren ausgeführt. Das Reaktionsprodukt, welches nur geringe Mengen eines weisslich-grauen Pulvers abgesetzt hatte, schied auch nach Zusatz von absolutem Alkohol und mehrtägigem Stehen nur noch wenige Krystalle ab, welche sich indessen durch Ueberschichten der Flüssigkeit mit Aether weiter noch vermehrten. Das Ausgeschiedene wurde schliesslich gesammelt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen sternförmig gruppierten, weingelben Nadeln schmolzen noch nicht bei 250^{0}.

0,3078 g des längere Zeit im Exsiccator aufbewahrten Krystallpulvers verloren bei 100^{0} getrocknet nichts an Gewicht und lieferten 0,2272 g AgJ = 0,1227 g J = 39,86%.

Gefunden:	Berechnet für jodw. Cytisin $C^{11}H^{14}N^{2}O \cdot HJ$:
J. 39,86%	39,93%.

Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes wurde das Filtrat obiger Jodbestimmung in das Goldsalz übergeführt, und die durch Umkrystallisation gewonnenen, 214^{0}—215^{0} schmelzenden rotbraunen Nadeln analysiert.

0,2622 g verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und lieferten 0,0976 g Au = 37,22%.

Gefunden:	Berechnet für Cytisingoldchlorid $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HAuCl^4$:
Au. 37,22%	37,11%

Die Mutterlauge des festen Reaktionsproduktes wurde vorsichtig eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, mit Kalilauge alkalisch gemacht und nun mit Chloroform ausgeschüttelt.

Sekundäres Butyl-Cytisinplatinchlorid.

Obige Chloroformlösung lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen hellgelben, öligen Rückstand. Er wurde durch Erwärmen in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und nunmehr versucht, aus ihm ein Platinsalz darzustellen. Die durch wiederholte Umkrystallisation gewonnenen harten, rotgelben Krystalle sind sowohl in heissem Wasser als auch in salzsäurehaltigem heissen Wasser schwer löslich, leichter jedoch bei Gegenwart von Alkohol. Beim Erhitzen zersetzte sich das Salz bereits bei 180°, ohne vorher zu schmelzen.

0,2304 g verloren bei 100° getrocknet 0,0168 g H^2O = 7,29%; 0,2136 g wasserfreie Substanz lieferten 0,0620 g Pt = 29,02%.

Gefunden:	Berechnet für sek. Butyl-Cytisinplatinchlorid $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 3H^2O$:
H^2O. 7,29%	7,61%
	für $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6$:
Pt. 29,02%	29,67%.

Elementaranalyse:

0,1992 g verloren bei 100° getrocknet 0,0146 g H^2O = 7,35%; 0,1846 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1898 g CO^2 = 0,05176 g C = 28,03% und 0,0604 g H^2O = 0,00671 g H 3,63%.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 3H^2O$:
H^2O. 7,35%	7,61%
	für $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6$:
C. 28,03%	27,45%
H. 3,63 „	3,66 „

Eine weitere Bestätigung der erfolgten Butylierung musste dahingestellt bleiben, weil mein ganzes Material mit Ausnahme weniger Belegkrystalle durch die ausgeführten Bestimmungen aufgebraucht worden war. Ein Versuch, das Einwirkungsprodukt von sek. Butyljodid auf Cytisin in grosser Menge unter Zusatz des entsprechenden Alkohols darzustellen, schlug gänzlich fehl.

Schliesslich wiederholte ich die diesbezügliche Untersuchung, indem ich in der schon oft skizzierten Weise sek. Butyljodid auf Cytisin ohne Zusatz des korrespondierenden Alkohols zur Einwirkung

brachte. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise untersucht. Auch diesmal war in der Hauptsache jedoch nur jodwasserstoffsaures Cytisin gebildet worden, welches sich an den Wandungen der benutzten Druckflasche als gelblich-weisses Pulver abgesetzt hatte. Der nicht feste Anteil wurde nach dem Verdunsten des überschüssigen Butyljodids alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der endlich nach dem Abdestillieren des letzteren zurückgebliebene gelbliche Firnis diente zur Darstellung einer Platinverbindung. Aus den ersten Lösungen des mit Platinchlorid erzielten Niederschlages kamen sehr schöne, vierseitige Tafeln zur Abscheidung, während die Mutterlaugen dieser Krystallisationen bei weiterem Eindunsten nur die für Monocytisinplatinchlorid charakteristischen grossen Nadeln lieferten.

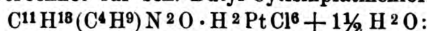
Sekundäres Butylcytisinplatinchlorid.

Die Gesamtmenge der gewonnenen Tafeln betrug etwa 0,8 g (aus 5,0 Cytisin).

1. 0,2640 g verloren bei 100—120⁰ getrocknet 0,0102 g H^2O = 3,91 %; 0,2502 g des getrockneten Salzes hinterliessen 0,0736 g Pt = 29,42 %.

2. 0,2854 g verloren bei 100—120⁰ getrocknet 0,0112 g H^2O = 3,92 %; 0,2742 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0812 g Pt = 29,61 %.

Berechnet für sek. Butyl-Cytisinplatinchlorid



$C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 1\frac{1}{2} H^2O$:

Gefunden:		Berechnet
H^2O.	3,91 %	
	3,92 „	3,95 %
		für $C^{11}H^{18}(C^4H^9)N^2O \cdot H^2PtCl^6$:
Pt.	29,42 „	
	29,61 „	29,67 %.

Diese Daten beweisen, dass bei obigem Versuche in geringem Umfange Butylierung erfolgt ist. Das analysierte Platinsalz ist von dem früher beschriebenen Salze des sek. Butylcytisins nicht nur hinsichtlich der Krystallform, sondern auch wesentlich durch den Krystallwassergehalt unterschieden. Das mit 1½ Mol. krystallisierende Platinsalz lehnt sich sowohl, was den Wassergehalt, als auch dessen Abgabe bei höherer Temperatur anbetrifft, sehr an das bereits früher beschriebene, mit 1½ Mol. krystallisierende Salz des Anagyrins an. In der äusseren Form und Gestalt lassen sich jedoch keine Aehnlichkeiten nachweisen. Nach Partheil[1]) soll zwar das Anagyrinplatinchlorid ebenfalls gelegentlich in Form von Täfelchen zur Abscheidung gelangen können, indessen habe ich niemals Gelegenheit gehabt, dieses bei meinen Untersuchungen zu beobachten. Die Frage, ob möglicherweise zwischen

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1895, No. 103.

dem Platinsalz des Anagyrins und dem des sek. Butylcytisins Identität vorwaltet, kann vorläufig nicht erörtert werden.

Die bei obigen Butylierungsversuchen gesammelten Erfahrungen kurz zusammengefasst lehren, dass die Anlagerung kohlenstoffreicherer Halogenalkyle an das Cytisin mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die erfolgte teilweise Alkylierung konnte nur bei den Versuchen mit Isobutyljodid und mit sek. Butyljodid einwandsfrei bewiesen werden, während bei den mit tert. Butylchlorid und norm. Butyljodid vorgenommenen wahrscheinlich überhaupt keine Reaktion in dem gewünschten Sinne stattfand. Vorläufig fehlt eine Methode, welche zu besseren Erfolgen in dieser Richtung führt, und wird daher die Möglichkeit einer Partialsynthese des Anagyrins aus Cytisin hierdurch sehr in Frage gestellt. Dennoch gedenke ich in der Folge weitere diesbezügliche Untersuchungen vorzunehmen.

Einwirkung von Isobutyljodid und sekundärem Butyljodid auf Methylcytisin.

Bekanntlich addieren einige tertiäre Basen leichter Halogenalkyle als sekundäre. Da das als tertiäre Base fungierende Methylcytisin ohne Schwierigkeiten in reinem Zustande darstellbar ist, wandte ich meine weiteren Studien einigen Untersuchungen zu, welche das Verhalten des Methylcytisins gegen verschiedene Butyljodide prüfen und feststellen sollten. Wenn die gewünschte Einwirkung thatsächlich erfolgte, so musste aller Wahrscheinlichkeit nach eine mit dem früher beschriebenen Anagyrinmethyljodid identische oder doch isomere Verbindung entstehen, und sich ein neues Feld interessanter Untersuchungen erschliessen lassen.

Nach Partheil's Angaben[1]) wurde eine grössere Menge Methylcytisin dargestellt, und durch eine Analyse des charakteristischen Platinsalzes die Reinheit des ersteren dargethan.

Es wurden folgende Versuche ausgführt:

a) Methylcytisin wurde mit überschüssigem Isobutyljodid

1. 3 Stunden lang in der Druckflasche der Wasserbadwärme ausgesetzt;
2. 3 Stunden lang in zugeschmolzenem Rohre bei 120° erhitzt;
3. wie 1., jedoch erst nach Zusatz von Isobutylalkohol;
4. wie 1., jedoch erst nach Zusatz von Amylalkohol;
5. in verschlossener Flasche mehrere Wochen hindurch bei Zimmertemperatur stehen gelassen;
6. wie 5., jedoch nach Zusatz von wenig Chloroform.

---

[1]) Dieses Archiv 1892.

b) Methylcytisin wurde ferner mit überschüssigem sekundärem Butyljodid behandelt, wie unter 1—6 angegeben ist.

Sämtliche Versuche verliefen negativ. Neben oft beträchlicher Verharzung des Methylcytisins konnte durch Ueberführung der Einwirkungsprodukte in das jeweilige Platinsalz und durch dessen Analyse stets nur unverändertes Methylcytisin nachgewiesen werden.

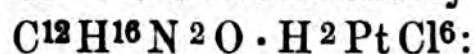
Bei dem Glühen dieser Platinsalze wurden folgende Werte für Pt in Prozenten gefunden:

Versuche a: 1. 31,56; 2. 31,73; 3. 31,78; 4. 31,65; 5. 31,42; 6. 31,62.
Versuche b: 1. 31,79; 2. 31,85; 3. 31,78; 4. 31,90; 5. 31,88; 6. 31,93.

Es berechnet sich für wasserfreies Methylcytisinplatinchlorid

$C^{12}H^{16}N^2O \cdot H^2PtCl^6$:

Pt. 31,70 %.



131. Ueber das Anagyrin.

Von Dr. Max Klostermann.

Das zu meinen Untersuchungen[1]) verwendete Anagyrin war nach dem in der vorstehenden Arbeit skizzierten Verfahren von Partheil und Spasski bereitet worden. Dasselbe bildete eine blassgelbliche, firnisartige Masse, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Formel $C_{15}H_{22}N_2O$, welche für diese Base von mir acceptiert wurde, konnte daher nur durch die Daten begründet werden, die bei der Analyse der Salze, Doppelsalze und der sonstigen Abkömmlinge erzielt wurden.

Das Anagyrin erwies sich als leicht löslich in Wasser, Chloroform, Essigäther, absolutem und verdünntem Alkohol, sowie in wasserhaltigem Aether, als weniger leicht löslich dagegen in wasserfreiem Aether und in Ligroin, als schwer löslich in Benzol. Es wurde vergeblich versucht dieses Alkaloid aus Wasser, Chloroform, Aether und Alkohol zur Krystallisation zu bringen. In siedendem Ligroïn löste es sich zwar auf, jedoch schied es sich beim Erkalten in öligen Tropfen wieder aus. Zusatz von absolutem Alkohol verhinderte zwar diese ölige Ausscheidung, veranlasste aber bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung keine Krystallbildung.

Beim Erwärmen mit Essigäther spaltete Anagyrin hieraus Essigsäure ab.

[1]) Inauguraldissertation Marburg 1898.

In seinen Reaktionen zeigt das Anagyrin, wie bereits im Vorstehenden bemerkt ist, grosse Aehnlichkeit mit dem Cytisin, sowohl gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, wie auch in den Spezialreaktionen, wie Eisenchlorid, und Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd. Eine bemerkenswerte Verschiedenheit waltet nur in dem Verhalten gegen Quecksilberchlorid und gegen Pikrinsäure ob.

Quecksilberchlorid ruft in der Lösung des Cytisinhydrochlorids eine weisse, krystallinische Fällung hervor, die sich beim Erwärmen jedoch leicht löst. Bei Gegenwart von Salzsäure ruft Quecksilberchlorid keine Fällung hervor, wohl ist dies aber bei dem Anagyrinhydrochlorid der Fall, dessen Quecksilberdoppelsalz überhaupt viel schwerer löslich ist, als das des Cytisins.

Pikrinsäure bewirkt in der wässerigen Lösung des Cytisinhydrochlorids eine gelbe, krystallinische Fällung, die sich auf weiteren Zusatz von Wasser nicht wieder auflöst. Bei dem Anagyrinhydrochlorid scheiden sich nur in konzentrierter Lösung Flocken aus, die sich auf Zusatz von Wasser leicht wieder lösen.

Einwirkung von Brom auf Anagyrin.

Da das Anagyrin mit Bromwasser einen Niederschlag erzeugt, welcher dem Reaktionsprodukt von Brom auf Cytisin äusserlich ähnlich ist, versuchte ich diesen Körper in grösserer Menge darzustellen, um zu sehen, ob er vielleicht eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie die, welche Partheil für die entsprechende Bromverbindung des Cytisins nachgewiesen hat.

Zur Darstellung wurde derselbe Weg eingeschlagen, welchen Partheil zur Bromierung des Cytisins benutzte.

Zu einer Lösung von Anagyrinhydrobromid in Alkohol wurde eine alkoholische Bromlösung, welche durch tropfenweise Eintragung von Brom in gut gekühlten absoluten Alkohol bereitet war, allmählich zufliessen gelassen. Zunächst entstand ein gelber Niederschlag, und die Lösung nahm sauere Reaktion an. Auf weiteren Zusatz von Brom wurde der Niederschlag rötlich gefärbt, er löste sich aber in der Kälte nicht auf wie beim Cytisin. Für letzteres war die vollständige Lösung des Niederschlages das Zeichen, das alles Cytisin in das bromwasserstoffsaure Dibromcytisin-Perbromid übergeführt war, welches nach kurzer Zeit auskrystallisierte. Wurde letzteres in Alkohol gelöst und längere Zeit auf dem Dampfbade erwärmt, so bildete sich das Dibromcytisinhydrobromid.

Da das unter obigen Bedingungen intermediär sich bildende bromwasserstoffsaure Dibromanagyrin-Perbromid schwierig zu isolieren

war, indem es sich in kaltem Alkohol als nicht löslich erwies, führte ich dasselbe direkt in das bromwasserstoffsaure Dibromanagyrin über. Zu diesem Zwecke digerierte ich den Niederschlag einige Stunden mit Alkohol, bis er farblos geworden war und sich klar gelöst hatte. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft, und der Rückstand so lange erwärmt, bis die Zersetzungsprodukte des Alkohols sich völlig verflüchtigt hatten. Das so erhaltene bromwasserstoffsaure Dibromanagyrin war in Wasser sehr leicht löslich, konnte jedoch hieraus nicht umkrystallisiert werden. In heissem Methylalkohol gelöst, schied es sich dagegen beim Erkalten in Form von rein weissen Nadeln aus, welche zu Büscheln vereinigt waren.

Bromwasserstoffsaures Dibrom-Anagyrin $C_{15}H_{20}Br_2N_2O, HBr$.

Dasselbe bildete weisse, seidenglänzende Nadeln, welche leicht löslich waren in Alkohol, Methylalkohol und Wasser. Bis 235° erhitzt, konnte das Salz nicht zum Schmelzen gebracht werden; bei 100—130° verlor es kein Krystallwasser.

Den Gehalt an Bromwasserstoffsäure bestimmte ich durch Titration mit $^1/_{10}$ N. Silberlösung, den Gesamtbromgehalt nach Carius durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Rohre.

0,2030 g der lufttrockenen Substanz verbrauchten 4,10 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{20}N_2OBr_2, HBr$
HBr = 16,44 %	HBr = 16,70 %.

Bei der Bestimmung nach Carius lieferten 0,1870 g der lufttrockenen Substanz 0,2173 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{20}N_2OBr_2, HBr$
Br = 49,44 %	Br = 49,48 %.

Chlorwasserstoffsaures Dibromanagyrin-Platinchlorid:



$(C_{15}H_{20}N_2OBr_2)_2H_2PtCl_6$.

Ein Teil des bromwasserstoffsauren Dibromanagyrins wurde mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt, und dessen Lösung, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Platinchloridchlorwasserstoff hinzugesetzt. Zuerst schied sich ein gelbroter, flockiger Niederschlag aus, der sich leicht wieder löste; beim Erwärmen entstand ein weissgelber Niederschlag mit rötlichem Anfluge. Dieser wurde abfiltriert und in heissem salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Platinchlorid-

chlorwasserstoff nochmals gelöst, worauf sich beim Erkalten das Platinsalz in Form schöner rotgelber Nadeln ausschied. Bis 235° erhitzt, schmolz das Salz nicht; beim Trocknen verlor es kein Krystallwasser.

0,2420 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0393 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{15}H_{20}N_2OBr_2)_2H_2PtCl_6$
Pt = 16,23 %	Pt = 15,97 %.

Chlorwasserstoffsaures Dibrom-Anagyrin-Goldchlorid:



$C_{15}H_{20}Br_2N_2O, HAuCl_4$.

Ein weiterer Teil des bromwasserstoffsauren Dibromanagyrins wurde mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt und dessen Lösung, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Goldchloridchlorwasseroff versetzt. Es entstand ein zitronengelber, flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich war. Derselbe löste sich aber leicht in salzsäurehaltigem siedenden Alkohol, aus dem sich beim Erkalten das Goldsalz in Form von rotgelben Nadeln ausschied. Der Schmelzpunkt wurde bei 223° ermittelt. Bei 100—150° wurde kein Krystallwasser abgegeben.

0,2887 g der lufttrockenen Substanz enthielten 0,0605 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{20}N_2OBr_2, HAuCl_4$
Au = 26,45 %	Au = 26,53 %.

Das Einwirkungsprodukt des Broms auf Anagyrin stellt sich somit in der Zusammensetzung dem entsprechenden Abkömmling des Cytisins vollständig zur Seite

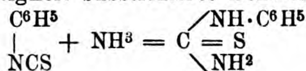
---

132. Verhalten des Cytisins, des Carpaïns und des Conhydrins zu Phenylsenföl.

Von Dr. F. M. Litterscheid.

I. Cytisinphenylthioharnstoff.

Von den charakteristischen Eigenschaften der Isothiocyansäureäther (Senföle) ist besonders auch ihre Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak und Aminbasen hervorzuheben: Unter Addition der Komponenten resultieren mit Leichtigkeit substituierte Schwefelharnstoffe.



$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix} + NH^3 = C{\begin{matrix} \diagup NH \cdot C^6H^5 \\ = S \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}}$$

Da nun im Cytisin das eine der beiden Stickstoffatome in Gestalt einer Imidgruppe[1]) vorhanden ist, wie sowohl aus seinem Verhalten gegen Jodalkyle und ferner Essigsäureanhydrid, als auch aus der Entstehung eines Nitrosocytisins bei der Einwirkung von salpetriger Säure erhellt, liess sich ein Additionsprodukt mit Phenylsenföl voraussehen. Der Vollzug dieser Reaktion ist bereits früher[2]) E. Schmidt gelungen.

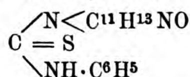
Die nähere Untersuchung dieses Alkaloidthioharnstoffes wurde von mir auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat E. Schmidt aus verschiedenen Gründen unternommen.

Die Möglichkeit lag nahe, dass in der erwähnten Reaktion ein Weg gegeben ist, der ohne besondere Mühe mit Sicherheit erlaubt, eine leicht zu isolierende und zu reinigende Verbindung des Cytisins direkt aus Rohalkaloid zu gewinnen, und durch deren Spaltung zu reinem Alkaloid zu gelangen.

Weiterhin war nicht ausgeschlossen, dass eine Spaltung dieses Alkaloidthioharnstoffes einen verändernden Einfluss auf die optische Aktivität des Cytisins ausüben könnte.

Schliesslich war anzunehmen, dass sich die Thioharnstoffbildung nur mit sekundären Alkaloidbasen vollziehen lassen würde, mithin durch diese Reaktion eine Methode der bequemen Trennung und Charakterisierung sekundärer Basen von tertiären gegeben sein könnte. Der Entscheidung dieser letzten Frage wohnte für mich hinsichtlich des weiteren Studiums der Anagyrisalkaloide, wie bereits früher gezeigt ist, (S. 193), eine praktische Bedeutung bei. Ich verweise, was diese Frage anbetrifft, auf die bei der Darstellung und Trennung der beiden Basen gesammelten Erfahrungen.

Cytisin-Phenylthioharnstoff:



Bringt man Rohcytisin in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung mit Phenylsenföl, letzteres in geringem Ueberschuss angewandt, zusammen, so beginnt fast momentan die Ausscheidung mehr oder weniger gelb gefärbter Krystallnadeln von ansehnlicher Grösse oder eines mikrokrystallinischen Pulvers. Die Reaktion verläuft in konzentrierten Lösungen des Cytisins in absolutem Alkohol quantitativ. Benutzt man an Stelle des stark gefärbten Rohcytisins reines Alkaloid,

[1]) Partheil, dieses Archiv 1892.

[2]) Mitteil. auf d. Naturforschervers., Braunschweig 1897.

so gewinnt man naturgemäss sofort eine völlig weisse Verbindung, die nach dem mehrmaligem Umkrystallisieren aus starkem Alkohol in Form farbloser Prismen oder undurchsichtiger weisser Nadeln, je nach den Verdunstungs- und Abkühlungsbedingungen, erhalten werden kann. Die Umkrystallisation muss mehrmals wiederholt werden, um die letzten Spuren von Phenylsenföl, welche insbesondere den aus Rohalkaloid gewonnenen Krystallen anhaften, zu entfernen.

Anhaftendes Phenylsenföl beeinflusst ausserordentlich die Höhe des Schmelzpunktes, der nach ein- bis zweimaliger Reinigung meist bei 247—248°, bei weiterem Umkrystallisieren jedoch konstant bei 254° gefunden wurde.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser. Dagegen nimmt siedender Alkohol allmählich grössere Mengen auf, welche sich bei dem Abkühlen und Verdunsten desselben langsam wieder abscheiden. Siedendes Aceton löst den Harnstoff schneller, besonders in Gegenwart von wenig Salzsäure; doch unterliegt hierbei eine geringe Menge der Spaltung; wie der bei diesem Lösungsverfahren alsbald auftretende Geruch nach Phenylsenföl lehrt. Siedender Aether, Essigäther, sowie siedendes Ligroin lösen allmählich nur verschwindend geringe Mengen.

Mit verdünnter erwärmter Salzsäure lässt sich völlige Lösung erzielen, allerdings nicht ohne geringfügige Spaltung; diese Lösung scheidet erst nach langem Stehen die Verbindung wieder ab. Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, scheint sich der Harnstoff nur schwierig zu benetzen, und lässt sich eine bemerkenswerte Lösung nicht feststellen. Aus diesem Verhalten gegen Salzsäure einerseits und Kalilauge andererseits ist der Schluss zu ziehen, dass dem Cytisinthioharnstoff noch schwachbasische Eigenschaften zuzusprechen sind. Die Ausführung der v. d. Moer'schen Reaktion hatte ein negatives Ergebnis.

Aus den Mutterlaugen der Cytisinthioharnstoffdarstellung krystallisierten nach mehrwöchentlichem Stehen schwach gelblich gefärbte Säulen von sekundär gebildetem Phenylxanthogenamid aus.

Nach der krystallographischen Untersuchung zeigen die nadelförmigen Krystalle ein Prisma von 86°. Die Auslöschung ist gerade parallel der Längsrichtung, optische Axenebene senkrecht zur letzteren. Bisweilen ist die stumpfe Prismenkante durch eine schmale Fläche unter einem Winkel von 30° schief abgestumpft. Die Krystalle sind vielleicht monoklin, mit Längeausdehnung nach der Symmetrieaxe. Am freien Ende der Kryställchen liessen sich keine deutlichen Endflächen beobachten. (Nach Dr. Schwantke.)

Die teils im beiderseits offenen Rohre, teils im Schnabelrohre vorgenommenen Verbrennungen ergaben unter sich schwankende Werte für den Kohlenstoffgehalt, welche mit keiner berechneten Formel in Uebereinstimmung gebracht werden konnten, während die gefundenen Zahlen für den Wasserstoffgehalt sich in konstanter Höhe bewegten. Unter Anwendung der Fritsch'schen Methode — Verbrennung auf nassem Wege — gelangte ich, auch was den Kohlenstoffwert der Verbindung anbetrifft, zu befriedigendem Resultate.

I. 0,2176 g verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und lieferten nach der Fritsch'schen Methode 0,5306 g CO^2 = 0,1447 g C = 66,49 %.

II. Für Wasserstoff wurden bei den Analysen folgende Zahlen ermittelt: 6,08, 6,10, 6,02 %.

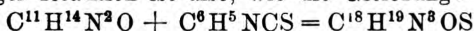
0,1612 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,1193 $BaSO^4$ = 10,11 % S.

I. 0,1502 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 15,7 ccm N (auf normalen Druck und Temperatur reduziert) = 13,12 %.

II. 0,2668 g lieferten in gleicher Weise 26,8 ccm N = 12,61 %.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{18}H^{19}N^3OS$:
C.	66,49 %	66,46 %
H.	6,08 „	5,84 „
	6,10 „	
	6,02 „	
N.	13,12 „	12,92 „
	12,61 „	
S.	10,11 „	9,84 „

Bei obiger Reaktion ist also, wie die Gleichung:



$$C^{11}H^{14}N^2O + C^6H^5NCS = C^{18}H^{19}N^3OS$$

erläutert, unter Addition der Komponenten Cytisinthioharnstoff gebildet worden.

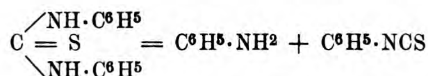
Wie bereits oben erwähnt wurde, liess das Verhalten des Cytisinthioharnstoffes gegen Salzsäure und Kalilauge auf vorwaltenden basischen Charakter schliessen. Diese Annahme erwies sich bei der Prüfung der alkoholischen Lösung desselben mit Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid völlig gerechtfertigt. In allen Fällen wurden Niederschläge erzielt, welche aber weder aus salzsäurehaltigem Wasser, noch aus ebensolchem Alkohol krystallinisch erhalten werden konnten. Ebenso verhielten sich die Fällungen, welche mit obigen Reagentien in der Lösung des Thioharnstoffes in verdünnter Salzsäure erzielt wurden. Die Analysen der verschiedenen Niederschläge ergaben Zahlen, welche nicht mit berechneten in Uebereinstimmung gebracht werden konnten. Diese Thatsache beweist, dass die basische Funktion des Cytisinthioharnstoffes eine nur sehr geringe ist. Andererseits bewirkt die Salzsäure, wie ich noch weiter ausführen werde, auch bereits in ver-

dünntem Zustande eine, wenn auch nur geringe Abspaltung von Phenylsenföl. Immerhin muss der Besitz basischer Eigenschaften für die Kennzeichnung des Thioharnstoffes hervorgehoben werden.

Spaltung des Cytisinthioharnstoffes.

Die diesbezüglichen Versuche wurden, wie bereits früher erörtert, teils in Rücksicht auf die Gewinnung von Reinalkaloid, teils in der Erwägung einer möglicher Weise eintretenden Inaktivierung desselben vorgenommen. Während die Thioharnstoffe im allgemeinen durch kochende Alkalien und Säuren leicht zersetzt werden, zeigte es sich, dass dem Cytisinthioharnstoff eine relative Beständigkeit zuerkannt werden muss.

Spaltungsversuch mit Salzsäure von 25%. Behandelt man Diphenylthioharnstoff mit konzentrierter Salzsäure, so wird derselbe nach den Untersuchungen von Weith[1]) in Phenylsenföl und Anilin gespalten:



$$C{=}S\begin{cases}NH \cdot C^6H^5 \\ NH \cdot C^6H^5\end{cases} = C^6H^5 \cdot NH^2 + C^6H^5 \cdot NCS$$

Es war anzunehmen, dass sich der Cytisinthioharnstoff bei gleicher Behandlung ähnlich verhalten würde.

Versuchsweise wurden 0,8 g der gepulverten Verbindung mit der fünffachen Menge 25% Salzsäure in einem Porzellanschälchen angerührt und unter öfterem Umrühren während einer Stunde der Dampfbadwärme ausgesetzt. Die entstandene Lösung liess alsbald den charakteristischen Geruch des Phenylsenföles wahrnehmen. Nach einer Stunde wurde der erkaltete sirupöse Rückstand zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ausgezogen, um das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz des abgespaltenen Cytisins aufzunehmen. Diese Lösung wurde qualitativ im Laurent'schen Halbschattenapparat geprüft, und eine deutliche Linksdrehung der Lichtebene des polarisierten Lichtes konstatiert. Inaktivierung war somit infolge der Spaltung nicht erfolgt. Der wässerige Auszug wurde zur Ermittelung der Menge des abgespaltenen Cytisins mit Goldchloridlösung versetzt und der gewonnene goldgelbe Niederschlag mehrmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der gewonnenen rotbraunen, oft hakenförmig gekrümmten Nadeln lag bei 214°. Derselbe ist ebenso wie die bemerkenswerte Form der Krystalle für das Cytisingoldchlorid sehr charakteristisch. Die Ausbeute an Goldsalz betrug nur wenig mehr als 0,1 g.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 584.

Der mit Wasser erschöpfte Rückstand, eine spröde weisse Masse, ergab nach mehrmaliger Umkrystallisation ca. 0,5 g nadelförmiger Krystalle, deren Schmelzpunkt — über 250° — und Verhalten gegen Salzsäure und Kalilauge sie ohne Schwierigkeit als unveränderter Cytisinthioharnstoff erkennen liessen.

Spaltung mit rauchender Salzsäure. Rauchende Salzsäure zersetzt das Phenylsenföl in alkoholischer Lösung in Kohlenoxysulfid, Schwefelwasserstoff und Anilin.[1]) Von der Einwirkung rauchender Salzsäure war also wegen der tiefergreifenden Zersetzung des Phenylsenföls eine leichtere Spaltung des Cytisinthioharnstoffes zu erwarten. Verwandt wurden 0,6 g des letzteren, und diese in einer Druckflasche mit der 20fachen Menge vorher mit trockenem Salzsäuregas gesättigter käuflicher rauchender Salzsäure im Dampfbade zunächst eine Stunde erhitzt. Als ich die Druckflasche nach dem Abkühlen vorsichtig öffnete, machte sich deutlich der Geruch nach Kohlenoxysulfid bemerkbar. Die gelbliche Flüssigkeit wurde indessen nochmals mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und während einer Stunde der weiteren Einwirkung bei Dampfbadwärme sich selbst überlassen. Diesmal verbreitete sich aus der nach dem Erkalten geöffneten Flasche ein solch kräftiger Geruch nach Schwefelwasserstoff, dass ich glaubte, die Spaltung als vollzogen annehmen zu dürfen. Dass diese noch nicht völlig erfolgt war, lehrten nach dem Verdünnen des Inhaltes mit Wasser und nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Erwärmen der auftretende Geruch nach Phenylsenföl, von dem einige lichtbrechende Tröpfchen zu erkennen waren, weiterhin aber auch die ausgeschiedenen zahlreichen Flocken. Letztere wurden auf einem angefeuchteten Filter gesammelt, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und als unveränderter Cytisinthioharnstoff erkannt. Das Filtrat wurde auf sein optisches Verhalten geprüft, und starke Linksdrehung konstatiert. Ein Teil desselben wurde ferner zur weiteren Charakterisierung der abgespaltenen Base mit Platinchlorid in üblicher Weise gefällt, und der entstandene Niederschlag aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Das Platinsalz zersetzte sich bei dem Erhitzen ohne zu schmelzen. Die Analyse der goldgelben Nadeln ergab, dass, wie erwartet, bei der Spaltung des Cytisinthioharnstoffes unverändertes Cytisin zurückgewonnen wird.

0,2006 g verloren bei 100° getrocknet 0,0136 g H^2O = 6,77 %; 0,1870 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0608 g Pt = 32,51 %.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot H^2PtCl^6 + 2\frac{1}{2} H^2O$:
H^2O. 6,77 %	6,98 %

[1]) Pinner, Ber. XIV, S. 1083.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^{2}O \cdot H^{2}PtCl^{6}$:
Pt. 32,51 %	32,44 %.

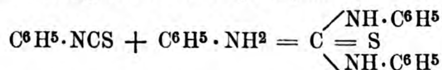
Der Rest obiger Flüssigkeit wurde zum Nachweis des bei der Spaltung gebildeten Anilins mittelst durchstreichender Wasserdämpfe destilliert, und eine Probe des Destillates über 2 ccm conc. Schwefelsäure geschichtet, welcher zuvor zwei Tropfen Kaliumdichromatlösung zugefügt worden waren. Nach einigem Stehen trat die für Anilin charakteristische blaue Ringzone auf.

Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Senföle werden bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Aminen zersetzt (Hofmann).

Zu diesem Versuche wurden in einer Druckflasche 0,5 g des Harnstoffes mit der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1+4) zusammengebracht, und die klare Lösung während $2^1/_2$ Stunden im Dampfbade erhitzt. Als die Flasche nach dem Erkalten geöffnet wurde, machte sich der Geruch nach schwefeliger Säure deutlich bemerkbar. Die Wandung der Druckflasche zeigte einen dünnen, gelblich weissen Ueberzug, der späterhin ohne Schwierigkeit als zäher, amorpher Schwefel erkannt wurde. Der mit Wasser verdünnte Inhalt wurde nach längerem Stehen filtriert, und das auf dem Filter Zurückgebliebene mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die derart schliesslich erzielten nadelförmigen Krystalle konnten durch eine Schmelzpunktbestimmung — sie schmolzen bei 254° — leicht mit unverändertem Cytisinthioharnstoff identifiziert werden. Die Menge des zurückgewonnenen Materials (ca. 0,3 g) lehrte, dass auch die verdünnte Schwefelsäure unter obigen Bedingungen keine völlige Spaltung herbeiführte,

Das Filtrat wurde im Laurent'schen Halbschattenapparat auf das qualitative Drehungsvermögen geprüft und als linksdrehend befunden. Das in üblicher Weise aus demselben Filtrat dargestellte Platinsalz ergab die bekannten goldgelben Nadeln des Monocytisinplatinchlorids. In einem kleineren Teile des Filtrats wurde die Gegenwart von Anilin in der bereits früher geschilderten Weise dargethan.

Spaltungsversuch mit Anilin. Anilin führt Phenylsenföl in alkoholischer Lösung leicht in Diphenylthioharnstoff über:



$$C^6H^5 \cdot NCS + C^6H^5 \cdot NH^2 = C \begin{cases} NH \cdot C^6H^5 \\ = S \\ NH \cdot C^6H^5 \end{cases}$$

Es entstand daher die Frage, ob durch Anilin die gewünschte vollständige Spaltung des Alkaloidthioharnstoffes herbeigeführt werden könnte.

Der Versuch wurde für das Erste mit einer Menge von 0,2 g desselben angestellt und zwar in der Weise, dass ich dieselbe mit der achtfachen Menge Anilin eine Stunde am Rückflusskühler kochte. Das überschüssige Anilin wurde alsdann mittelst hindurchstreichender Wasserdämpfe abdestilliert, der Inhalt des Siedekölbchens nach dem Erkalten filtriert, und das auf dem Filter Zurückgebliebene aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die gewonnenen nadelförmigen Krystalle schmolzen über 250°, bestanden also aus unverändertem Material. Das Filtrat wurde, um festzustellen, ob überhaupt eine Abspaltung von Phenylsenföl stattgefunden hatte, mit Goldchloridlösung geprüft. Es entstand nur ein geringer zitronengelber Niederschlag, der nach wiederholter Umkrystallisation schliesslich einige rotbraune hakenförmige Nadeln lieferte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 212°—213°; reines Cytisingoldchlorid schmilzt bei 214—215°.

In der Meinung, dass die bei obigem Versuche gewählte Einwirkungsdauer des Anilins zu kurz bemessen sein könnte, wiederholte ich denselben mit einer etwas grösseren Menge des Harnstoffes. Diesmal dehnte sich das Kochen am Rückflusskühler auf drei Stunden aus. Im übrigen wurde in gleicher Weise wie bei dem ersten Versuche verfahren. Trotz der veränderten Bedingungen wurde jedoch auch hierbei der grössere Teil der angewandten Verbindung unverändert zurückgewonnen.

Das Filtrat zeigte, im Laurent'schen Halbschattenapparat geprüft, deutliche Lindsdrehung. Versuche, aus dieser Flüssigkeit das leicht krystallisierende Nitrat des Cytisins darzustellen, um letzteres zu einer quantitativen Bestimmung des Drehungsvermögens zu benutzen, scheiterten einesteils an dem Umstande, dass keine hierfür hinreichende Menge der Base zur Abspaltung gelangt war, anderenteils aber auch an der teilweise erfolgten Verharzung derselben. Die letztere gab sich besonders bei den Versuchen, ein Goldsalz darzustellen, störend zu erkennen. Nach Aufwand vieler Mühe gelang es mir endlich, einige für das Cytisingoldchlorid typische Nadeln vom Schmelzpunkte 213—214° zu erhalten. Weder bei dem ersten, noch bei dem zweiten Versuche gelang der Nachweis etwa gebildeten Diphenylthioharnstoffes. Anilin vermag also den Cytisinthioharnstoff nur in sehr geringen Mengen zu spalten.

Entschwefelungsversuch. Diphenylthioharnstoff lässt sich durch Entschwefelung mittelst gelbem Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Alkohol in den symmetrischen Diphenylharnstoff (Carbanilid) überführen. Die Untersuchung, ob gelbes Quecksilberoxyd entschwefelnd auf den Cytisinthioharnstoff einwirken würde, musste ein gewisses

Interesse erwecken, weil zu erwarten stand, dass der eventuell gebildete Phenylcytisinharnstoff leichter als der Thioharnstoff in seine Komponenten gespalten werden könnte.

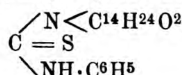
Zur Ausführung dieses Versuches wurde 1,0 g des Cytisinthioharnstoffes in kochendem Alkohol gelöst und mit 10,0 g gelbem Quecksilberoxyd in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit aufgesetztem Trichter 24 Stunden gekocht. Die Einwirkung ging nur sehr langsam unter teilweiser Verfärbung des Quecksilberoxyds von statten. Das Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine schwach gelblich gefärbte Masse, welche allmählich hart und spröde wurde. Sie wurde wiederholt mit heissem Wasser extrahiert, und in dieser Flüssigkeit das Vorhandensein von Cytisin durch die v. d. Moer'sche Reaktion dargethan. Der spröde Rückstand wurde aus heissem Alkohol umzukrystallisieren versucht, jedoch trat hierbei wider Erwarten eine reichliche Ausscheidung von Quecksilbersulfid ein. Demnach war das Quecksilberoxyd mit dem Thioharnstoff zu einer, wenn auch labilen Verbindung zusammengetreten.

Die alkoholische Lösung wurde nun mit Schwefelwasserstoff völlig von Quecksilber befreit, und das schwefelwasserstofffreie Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultierte eine zähe, klebrige Masse, welche allmählich hart und spröde wurde. Das weisse Pulver derselben schmolz unscharf bei 120—126°. Eine Prüfung auf Schwefel (Schmelze mit reinem Kaliumnitrat und Natriumkarbonat) ergab ein positives Resultat. Weiterhin lieferte das Pulver auch die v. d. Moer'sche Reaktion.

Umkrystallisationsversuche aus absolutem Alkohol, verdünntem Alkohol und Aether schlugen fehl. Hierbei wurde stets derselbe amorphe, spröde Körper zurückgewonnen. Eine Probe gab mit Gold- und Platinchlorid entsprechende Fällungen, zeigte also deutlich basischen Charakter. Leider waren diese amorphen Niederschläge nicht in einer analysierbaren Form zu gewinnen. Aus Essigätherlösung krystallisierte endlich ein Teil der weissen amorphen Verbindung in farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche aber nur für eine Schmelzpunktbestimmung hinreichten. Der Schmelzpunkt lag bei 146—147°.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die Entschwefelung des Cytisinthioharnstoffes mittelst gelbem Quecksilberoxyd unter den angegebenen Bedingungen jedenfalls nur schwierig und unvollkommen verläuft. Bemerkenswert ist, dass das zuerst erzielte Einwirkungsprodukt quecksilberhaltig war, eine Erscheinung, welche sowohl durch den Alkaloidthioharnstoff, als auch infolge der Bildung mercaptanartiger Verbindungen hervorgerufen sein kann.

II. Carpainphenylthioharnstoff.



Carpain ($C^{14}H^{25}NO^{2}$), das Alkaloid der Blätter von Carica Papaya L., hat sich nach den Untersuchungen von van Rijn[1]) als eine sekundäre Base herausgestellt. Nachdem durch meine Untersuchungen die Reaktionsfähigkeit des Cytisins mit Phenylsenföl experimentell nachgewiesen war, durfte die Frage, ob andere sekundäre Alkaloidbasen in entsprechender Weise charakteristische Verbindungen zu bilden vermögen, ein gewisses Interesse beanspruchen. Denn es lag die Vermutung nahe, dass die Verallgemeinerung dieser Reaktion neben den anderen Methoden (Alkylierung, Verhalten gegen salpetrige Säure etc.) zur Unterscheidung sekundärer Alkaloidbasen von tertiären herangezogen werden kann.

Eine Verbindung des Coniins mit Phenylsenföl[2]) ist bereits bekannt.

Filippo[3]) wurde durch meine diesbezüglichen Studien veranlasst, das Verhalten des von ihm aus Tetranthera citrata gewonnenen Laurotetanins, welches von ihm als sekundäre Base erkannt war, gegen Phenylsenföl zu prüfen. Wie vorauszusehen war, gelang ihm die Darstellung eines Laurotetaninphenylthioharnstoffes sehr leicht.

Der Versuch, den ich mit Carpain anstellte, bestätigt weiterhin den relativen Wert obiger Methode. Unter gelindem Erwärmen wurden 0,2 g krystallisiertes, reines Carpain in 3 ccm absolutem Alkohol gelöst und alsdann mit 10 Tropfen Phenylsenföl vermischt. Beim Verdunsten an der Luft bildeten sich bereits nach kurzer Zeit feine weisse, mikrokrystallinische, zu Büscheln angeordnete Nadeln, welche nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Der Schmelzpunkt der exsiccatortrockenen Verbindung lag bei 107°.

0,2082 g lufttrockenes Salz lieferten 0,1316 g $BaSO^{4}$ = 0,01807 g S = 8,67%

Gefunden:	Berechnet für $C^{14}H^{25}NO^{2} \cdot C^{6}H^{5} \cdot NCS$:
S. 8,67%	8,55%

Der Carpainthioharnstoff erwies sich Reagentien gegenüber bedeutend weniger beständig, als der oben gekennzeichnete Cytisinthioharnstoff. Goldchlorid spaltet bereits in der Kälte, unter Bildung

---

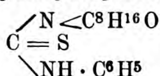
[1]) Dieses Archiv 1892.

[2]) Gebhardt, Ber. XVII, 3041. Auch diesen Harnstoff habe ich zur Vervollständigung meiner Untersuchungen nochmals dargestellt.

[3]) Dieses Archiv 1898.

eines Doppelsalzes, die Base aus jener Verbindung wieder ab. Der hellgelbe Niederschlag wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und aus diesem in charakteristischen Nadeln erhalten. In Uebereinstimmung mit den Angaben van Rijn's[1]) wurde der Schmelzpunkt derselben bei 205° gefunden.

III. Conhydrinphenylthioharnstoff.



Das Conhydrin (Oxyconiin) ist ebenso wie das Coniin als ein sekundäres Monamin aufzufassen. Nach meinen bisherigen Erfahrungen musste es also infolge des Besitzes einer Imid-gruppe befähigt sein, einen Thioharnstoff unter geeigneten Bedingungen zu liefern.

Der Versuch wurde in derselben Weise angestellt, wie mit dem Carpain. Als nach langsamer Verdunstung des Alkohols nur eine zähe Masse restierte, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator nicht die geringste Krystallbildung erkennen liess, löste ich den spröden Rückstand in heissem Alkohol auf und setzte zu der noch warmen Flüssigkeit tropfenweise soviel Wasser hinzu, bis die bei jedesmaligem Zusatze auftretende Trübung beim Umschwenken eben gerade bestehen blieb. Nach längerem Stehen an kühlem Orte kamen aus dieser Lösung farblose, spiessig-blätterige Krystalle zur Abscheidung.

Dass eine Veränderung des Conhydrins erfolgt war, lehrte schon das Verhalten der gewonnenen Krystalle zu Wasser: unverändertes Conhydrin ist in demselben ziemlich leicht löslich, das erhaltene Einwirkungsprodukt löste sich nicht in Wasser.

Durch eine Prüfung auf Schwefel, welche in üblicher Weise mittelst einer Kaliumnitrat- und Natriumkarbonatschmelze vorgenommen wurde, konnte dessen Anwesenheit mit hinreichender Sicherheit dargethan werden.

Indessen bin ich vorläufig infolge der ungenügenden Ausbeute an reinem Materiale noch nicht in der Lage, den definitiven analytischen Nachweis für die aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgte Thioharnstoffbildung bereits an dieser Stelle zu bringen.

---

[1]) Ibid. 1892.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

133. Ueber einige Abkömmlinge des Strychnins.

Von P. J. Trowbridge.

(Eingegangen den 10. XII. 1899.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche schliessen sich an die Untersuchungen an, welche in dem letzten Jahrzehnt von E. Schmidt und seinen Schülern J. Weiss, J. Bode, A. Partheil, G. Kleine und H. Hartmann über die Einwirkung von Alkylhalogeniden auf tertiäre Basen im Allgemeinen und über Cholin, Neurin, Betaïn und verwandte Verbindungen im Besonderen ausgeführt wurden. Die genannten Untersuchungen erstreckten sich nur auf tertiäre Basen der aliphatischen Reihe. Von Alkaloiden tertiären Charakters gelangten hier nur das Codeïn durch Göhlich[1]) bezüglich seines Verhaltens gegen Aethylenbromid und gegen Methylenjodid zur Prüfung. Es zeigte sich hierbei, dass das Aethylenbromid auf Codeïn in einer ganz anderen Weise reagiert, als es nach den Litteraturangaben bei dem Strychnin der Fall ist. Bei dieser Verschiedenheit in dem Reaktionsverlauf schien es nicht ohne Interesse zu sein, zu konstatieren, ob das Strychnin unter geeigneten Bedingungen sich nicht auch dem Codeïn entsprechend gegen Aethylenbromid verhält. Im Anschluss an diese Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat E. Schmidt ausführte, habe ich auch das Verhalten des Strychnins gegen Methylenjodid, worüber bereits in dieser Zeitschrift berichtet wurde[2]) studiert, sowie auch die zwischen Strychnin und Propylenbromid und Trimethylenbromid sich vollziehenden Reaktionen verfolgt.

I. Strychnin und Aethylenbromid.

Die Versuche, bei denen ich obige Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen in Reaktion versetzte, führten nur zu dem von Ménétriès[3]) bereits beschriebenen Additionsprodukten $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^4Br^2$; ein dem Dicodeïnäthylenbromid von Goehlich entsprechender Körper konnte hierbei nicht isoliert werden. Ein weiteres Studium dieses bereits von Ménétriès untersuchten Strychninderivates schien jedoch immerhin von Interesse zu sein, da in den Angaben dieses

[1]) Dieses Archiv 1894, 154; 1898, 639.

[2]) Dieses Archiv 1899, 617.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 85, 230.

Forschers, namentlich soweit sie sich auf das Strychninvinylchlorid beziehen, einige auffällige, nicht ohne weiteres zu erklärende Reaktionen verzeichnet sind.

Strychninbromäthylbromid: $C^{21}H^{22}NO^{2} \cdot N{<}^{C^2H^4Br.}_{Br.}$

Obige Verbindung ist, wie bereits erwähnt, schon von Ménétriès[1]) dargestellt worden, und zwar durch Erhitzen eines Gemisches von Strychnin, Alkohol und Aethylenbromid im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Dieses Verfahren wendete auch ich zunächst an, um grössere Mengen jenes Additionsproduktes zu gewinnen. Später fand ich jedoch, dass sich das Strychnin mit dem Aethylenbromid, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Strychninbromäthylbromid verbindet. Das Strychnin wurde zu diesem Zwecke in Chloroform gelöst und dieser Lösung Aethylenbromid in etwas mehr als molekularem Verhältnisse zugesetzt. Die Bildung des Strychninbromäthylbromids macht sich schon nach kurzer Zeit durch die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags bemerkbar. Als sich die Menge dieser Ausscheidung nicht mehr vermehrte, wurde dieselbe mit der Pumpe abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die auf letztere Art erhaltene Verbindung stimmte mit der von Ménétriès erhaltenen in allen ihren Eigenschaften überein. Den Angaben, welche dieser Forscher über das Strychninbromäthylbromid macht, möchte ich noch die folgenden hinzufügen:

Das Strychninbromäthylbromid schmilzt noch nicht bei 270°; in wässeriger Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid, Kaliumjodid und Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Die Reinheit der von mir dargestellten Verbindung und ihre Uebereinstimmung mit dem von Ménétriès dargestellten Strychninbromäthylbromid ergiebt sich aus folgenden Daten:

0,1354 g Substanz lieferten durch direkte Fällung in wässeriger Lösung mit Silbernitrat 0,0478 g AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für 1 Atom Br:
Br.	15,02	15,33.

Strychninbromäthylchlorid: $C^{21}H^{22}NO^{2}N{<}^{C^2H^4Br}_{Cl.}$

Dieses Chlorid ist auch bereits von Ménétriès dargestellt, jedoch nicht analysiert worden. Ménétriès schlug zur Gewinnung dieses Körpers einen sehr umständlichen Weg ein, indem er das ursprüngliche Bromid zunächst durch Silbersulfat in das Sulfat ver-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 85, 231.

wandelte, letzteres mit Barytwasser zersetzte, dann das überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von CO^2 entfernte und schliesslich die so resultierende Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisierte.

Die Darstellung dieses Chlorids kann in viel einfacherer Weise zur Ausführung gelangen, als es von Ménétriès geschah. Ich schüttelte zu diesem Zwecke die heisse wässerige Lösung des Bromids mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber und verdampfte die filtrierte Flüssigkeit zur Krystallisation. Das Chlorid scheidet sich in weissen, krystallwasserfreien Nadeln aus.

0,3535 g Substanz erforderten 7,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zur Fällung.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^4Br, Cl$:
Cl.	7,60	7,62.

Golddoppelsalz: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^4Br, Cl + AuCl^3$. Durch Fällung der Lösung des obigen Chlorids als schön gelber Niederschlag erhalten.

0,6031 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 0,1520 g Au.

	Gefunden:	Berechnet:
Au.	25,20	25,22.

Quecksilberdoppelsalz: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^4Br, Cl + HgCl^2$. Quecksilberchlorid ruft in der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung obigen Chlorids einen weissen, krystallinischen Niederschlag hervor, welcher beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser wieder in Lösung geht.

Aus dieser Lösung scheidet sich das Quecksilberdoppelsalz jedoch nur dann in konstanter Zusammensetzung wieder aus, wenn dieselbe Quecksilberchlorid im Ueberschuss enthält. Um die Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, ist ein Umkrystallisieren nicht erforderlich; es genügt hierzu, den direkt erhaltenen krystallinischen Niederschlag abzusaugen und mit wenig Wasser auszuwaschen.

	Gefunden:		Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^4Br, Cl + HgCl^2$:
Hg.	27,41		26,72
Cl.	14,20	14,48	14,19.

Strychninvinylhydroxyd.

Zur Gewinnung dieser ebenfalls bereits von Ménétriès dargestellten Base, kocht man eine wässerige Lösung des Strychninbromäthylbromids mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd. Die Flüssigkeit nimmt hierbei eine rote Färbung und eine stark alkalische Reaktion an. Die gebildete Vinylbase ist in Wasser leicht löslich, sie bleibt daher beim Verdunsten ihrer Auflösung nur als eine

harzartige Masse zurück. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt kennzeichnete sich als eine Ammoniumbase, einesteils durch die stark alkalische Reaktion, anderenteils durch die Begierde, mit der dasselbe Kohlensäure anzog. Zur Identifizierung wurden einige Abkömmlinge dieser Base dargestellt.

Platindoppelsalz: $[C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl]^2PtCl^4$. Rotgelber Niederschlag, den Angaben von Ménétriès entsprechend.

0,3276 g des bei 100⁰ getrockneten Salzes gaben 0,0565 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet:
Pt.	17,24	17,21.

Golddoppelsalz: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl, AuCl^3$. Schön gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

0,1265 g der bei 100⁰ getrockneten Verbindung gaben 0,0356 g Au.
0,1525 g „ „ „ „ „ „ 0,0423 g Au.

	Gefunden:		Berechnet:
Au.	28,14	27,74	28,13.

Quecksilberdoppelsalz: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl, HgCl^2$. Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Vinylbase mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung als ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Wasser obige Zusammensetzung besitzt. Auch durch Umkrystallisieren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser lässt sich das Doppelsalz reinigen, jedoch ist auch hier ein nochmaliger Zusatz von etwas Quecksilberchloridlösung erforderlich, um dasselbe von konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

	Gefunden:	Berechnet:
Hg.	29,89	29,95
Cl.	15,56	15,91.

Strychninvinylnitrat: $C^{21}H^{22} \cdot N^2O^2 \cdot C^2H^3 \cdot NO^3$. Ménétriès stellte aus der Lösung der Vinylbase durch Zusatz von Salpetersäure ein fast farbloses, schwer lösliches Nitrat dar, welchem er die sehr unwahrscheinliche Formel $C^{21}H^{21}(NO^2)N^2O^2, C^2H^3 \cdot NO^3$ zuerteilt. Zur Aufklärung dieser sonderbaren Angabe habe ich dieses Nitrat von neuem dargestellt und untersucht. Zu diesem Zwecke neutralisierte ich die wässerige Lösung der Vinylbase mit Salpetersäure. Es schied sich hierbei, nach einiger Zeit eine reichliche Menge feiner, nadelförmiger Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden konnten. Die neue Verbindung resultierte hierdurch in gelblich-weissen, seidenglänzenden Nadeln, die wenig in

kaltem, leicht in heissem Wasser löslich waren. Bei 250° C. färbten sich die Krystalle braun, bei 280° C. trat Schwärzung, jedoch kein eigentliches Schmelzen ein.

Die von dieser Verbindung ausgeführten Analysen führten zu der Formel $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3 \cdot NO^3$, d. h. einem einfachen Strychninvinylnitrat und nicht einer Nitroverbindung desselben.

1. 0,2803 g Substanz lieferten 0,6728 g CO^2 und 0,154 g H^2O.
2. 0,3690 g „ „ nach Dumas 0,0357 g N.

	Gefunden:		Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3 \cdot NO^3$:
	1.	2.	
C.	65,46	—	65,24
H.	6,10	—	5,91
N.	—	9,67	9,92.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Strychninvinylchlorid.

Die Einwirkung von Chlor auf Strychninvinylammoniumhydroxyd ist bereits von Ménétriès in den Bereich der Untersuchung gezogen worden. Ménétriès beobachtete, dass beim Einleiten von Chlorgas in die Lösung der freien Vinylbase sich direkt ein weisser Körper ausscheidet, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich ist. Ménétriès hat dieses Reaktionsprodukt nicht näher untersucht, jedoch vermutet er, dass in demselben ein Abkömmling eines Vinyl-Chlorstrychnins: $C^{21}H^{19}Cl^3N^2O^2 \cdot C^2H^3$, vorlag. Um die chemische Natur dieses Körpers aufzuklären, habe ich folgende Versuche angestellt:

I. Zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Vinylbase wurde frisch bereitetes Chlorwasser unter Umschütteln allmählich so lange zugesetzt, bis das Chlor in geringem Ueberschusse vorhanden war. Hierbei schied sich nur eine geringe Menge eines flockigen, weissen Niederschlags aus, indem die Lösung bald den Geruch nach Chlor verlor. Aus der filtrierten Flüssigkeit stellte ich alsdann zur Kennzeichnung des Reaktionsverlaufs die Gold- und Platindoppelsalze durch direkte Fällung mit Gold-, bezw. Platinchloridlösung dar. Die bezüglichen Doppelsalze wurden dann abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Platinsalz. Gelber, nach dem Trocknen gelbbrauner, amorpher Niederschlag.

1. 0,4501 g Substanz gaben 0,0692 g Pt = 15,37 % Pt.
2. 0,5375 g Substanz gaben 0,0824 g Pt = 15,33 % Pt.
3. 0,5960 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,0923 g Pt und 0,5764 AgCl = 15,48 % Pt und 23,91 % Cl.
4. 0,3151 g Substanz gaben 0,2944 g AgCl = 23,10 % Cl.

Berechnet für:



$[C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{2}H^{3}Cl^{2}, Cl]^{2}PtCl^{4}$: $[C^{21}H^{21}ClN^{2}O^{2} \cdot C^{2}H^{3}Cl]^{2}PtCl^{4}$:

Pt. 15,29	Cl. 27,85.	Pt. 16,22	Cl. 23,63.

Goldsalz. Gelber, amorpher Niederschlag.

1. 0,5419 g Substanz gaben 0,1355 g Au = 25,0 % Au.
2. 0,5256 g „ „ 0,1313 g „ = 25,0 % „

Berechnet für:



$C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{2}H^{3}Cl^{2}, Cl + AuCl^{3}$: $C^{21}H^{21}ClN^{2}O^{2} \cdot C^{2}H^{3}Cl + AuCl^{3}$:

Au. 25,54	Au. 26,81.

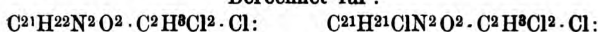
II. Wendet man an Stelle von Chlorwasser gasförmiges Chlor an, welches man direkt in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Vinylbase einleitet, so scheidet sich ein gelblich-weisser Niederschlag aus, dessen Staub einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzt. Dieser Niederschlag besteht anscheinend aus einem Gemisch der unter I. beschriebenen Verbindung mit einer anderen, in der vielleicht ein oder zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Da es unmöglich ist, die Einwirkung des Chlors so zu regulieren, dass ausschliesslich nur die eine oder die andere Verbindung gebildet wird, so ist es mir nicht gelungen, auf diese Weise ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Das Gemisch dieser chlorierten Vinylbasen ist ziemlich beständig; dasselbe ist in Alkohol löslich und kann aus dieser Lösung durch Aether wieder gefällt werden. Der aus Alkohol umkrystallisierte Niederschlag ergab bei der Chlorbestimmung und bei der Analyse der entsprechenden Platin- und Golddoppelsalze im wesentlichen dieselben Resultate, wie das direkt abgeschiedene, nur mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt. Eine Trennung der Einzelbestandteile dieses Gemisches lässt sich somit auch auf diese Weise nicht erzielen. Auch die Platin- und Golddoppelsalze, welche aus dem Filtrat des Chloreinwirkungsproduktes dargestellt wurden, zeigten in der Zusammensetzung keine wesentlichen Verschiedenheiten von denen, welche aus dem Reaktionsprodukt selbst gewonnen wurden.

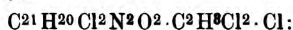
Bei der Analyse verschiedener Präparate, welche durch Einwirkung von Chlorgas zur Ausscheidung gelangten, wurde je nach der Einwirkungsdauer, folgendes nach Carius ermittelt (bei 100° getrocknet):

1. 0,2112 g Substanz lieferten 0,1531 g AgCl = 17,92 % Cl.
2. 0,1744 „ „ „ 0,1633 „ „ = 23,15 „ „
3. 0,1918 „ „ „ 0,2591 „ „ = 33,48 „ „
4. 0,2131 „ „ „ 0,2604 „ „ = 30,22 „ „
5. 0,1743 „ “ „ 0,2148 „ „ = 30,47 „ „

Berechnet für:



$C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}\cdot C^{2}H^{8}Cl^{2}\cdot Cl$:	$C^{21}H^{21}ClN^{2}O^{2}\cdot C^{2}H^{8}Cl^{2}\cdot Cl$:
Cl^{3}. 22,71	Cl^{4}. 28,26
Cl^{1}. 7,57	7,05



$C^{21}H^{20}Cl^{2}N^{2}O^{2}\cdot C^{2}H^{8}Cl^{2}\cdot Cl$:

Cl^{5}. 33,0

6,6.

Bei der maſsanalytischen Bestimmung des einen, an Stickstoff gebundenen Chlors wurden 7,71 und 7,50 % Chlor gefunden. Eine Probe der Substanz wurde hierzu mit $^{1}/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung im Ueberschuss geschüttelt, die Flüssigkeit zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren der Silberüberschuss durch $^{1}/_{10}$-Normal-Rhodanlösung ermittelt.

Platindoppelsalze. Dieselben wurden durch Lösen der diversen Chloreinwirkungsprodukte in verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Platinchlorid, Absaugen und Auswaschen des Niederschlags mit wenig Wasser und schliessliches Trocknen bei 100° dargestellt.

1.	0,3965 g Substanz	lieferten	0,0546 g	Pt	= 13,77 %	Pt
2.	0,3269 „ „	„	0,0458 „	„	= 14,01 „	„
3.	0,3372 „ „	„	0,0465 „	„	= 13,79 „	„
4.	0,6455 „ „	„	0,0890 „	„	= 13,78 „	„
5.	0,3135 „ „	„	0,0448 „	„	= 14,29 „	„
6.	0,1720 „ „	„	0,0253 „	„	= 14,71 „	„
7.	0,3185 „ „	„	0,3865 „	AgCl	= 30,52 „	Cl
8.	0,1622 „ „	„	0,2091 „	„	= 31,88 „	„

Die aus dem Filtrate der durch Chlorgas ausgeschiedenen Produkte dargestellten Platindoppelsalze ergaben folgende Daten:

1.	0,4777 g Substanz	lieferten	0,0608 g	Pt	= 12,72 %	Pt
2.	0,2767 „ „	„	0,0346 „	„	= 12,50 „	„
3.	0,2870 „ „	„	0,0352 „	„	= 12,27 „	„
4.	0,4535 „ „	„	0,0565 „	„	= 12,45 „	„
5.	0,6959 „ „	„	0,0902 „	„	= 12,96 „	„
6.	0,4535 „ „	„	0,5768 „	AgCl	= 31,45 „	Cl.

Berechnet für:

$[C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}\cdot C^{2}H^{8}Cl^{2}\cdot Cl]^{2}PtCl^{4}$:	Pt.	15,29	Cl.	27,85
$[C^{21}H^{21}ClN^{2}O^{2}\cdot C^{2}H^{8}Cl^{2}\cdot Cl]^{2}PtCl^{4}$:	„	14,47	„	31,61
$[C^{21}H^{20}Cl^{2}N^{2}O^{2}\cdot C^{2}H^{8}Cl^{2}\cdot Cl]^{2}PtCl^{4}$:	„	13,80	„	35,18.

Golddoppelsalze. Bei der Analyse der entsprechenden Goldsalze ergaben sich 21,75 % Au, bez. 22,51 und 21,48 % Au (aus den Filtraten dargestellt).

Aus den vorstehenden Versuchen geht nur das eine sicher hervor, dass es bei der Einwirkung von Chlor auf Strychninvinylchlorid kaum

möglich ist, einheitliche Verbindungen zu erhalten, gleichgültig ob man Chlorwasser oder Chlorgas anwendet. Ueber den Reaktionsverlauf lassen sich zur Zeit nur Vermutungen aufstellen. Bei Anwendung von Chlorwasser scheinen zunächst 2 Atome Chlor an der Vinylgruppe, unter Bildung von $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl^2 \cdot Cl$ addiert zu werden. Hierfür sprechen die Analysen der beschriebenen Platinsalze. Wenn dabei etwas zu viel Platin und etwas zu wenig Chlor gefunden wurde, so liegt die Ursache vielleicht darin, dass in der betreffenden Flüssigkeit noch ein Teil der Vinylbase als solche, d. h. unverändert vorhanden war, da sich der Zusatz von Chlorwasser nicht so bemessen lässt, um ausschliesslich obigen Körper zu bilden.

Für die zunächst stattfindende Bildung obigen Körpers spricht auch der Umstand, dass die Lösung des Strychninvinylchlorids beim Behandeln mit Chlorwasser anfänglich klar bleibt, wogegen aus Strychninhydrochloridlösung durch Chlorwasser sofort eine Ausscheidung von chloriertem Strychnin stattfindet.

Wird dagegen Chlorgas in die Lösung des Strychninvinylchlorids eingeleitet, so findet jedenfalls gleichzeitig eine Addition von Chlor an die Vinylgruppe und eine Substitution im Strychninkern statt, und zwar werden umsomehr Wasserstoffatome in demselben ersetzt, je länger man Chlor einleitet. Bei vorsichtigem Einleiten von Chlor scheint im wesentlichen nur das Chlorid eines Monochlorstrychnin-Vinylchlorids: $C^{21}H^{21}ClN^2O^2 \cdot C^2H^3Cl^2 \cdot Cl$, zu entstehen.

Meine Rückkehr nach Amerika hat zunächst die Fortführung dieser Versuche verhindert.

Versuche zur Darstellung von Vinylstrychnin.

Da nach den Untersuchungen von J. Tafel[1]) bei der Ueberführung von Strychninmethyljodid in Strychninmethylhydroxyd durch feuchtes Silberoxyd Methylstrychnin: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2$, gebildet wird, erschien es von Interesse, die Vinylverbindung des Strychnins in der gleichen Richtung einer Prüfung zu unterziehen. Es zeigte sich dabei zunächst, dass beim Kochen einer wässerigen Lösung des Strychninvinylhydroxyds mit feuchtem Silberoxyd aus einem Teil dieser Base die Vinylgruppe direkt abgespalten und infolge dessen reines Strychnin regeneriert wurde. Da dieser Versuch ein negatives Resultat lieferte, suchte ich das Vinylstrychnin dadurch zu gewinnen, dass ich Lösungen des Strychninbromäthylbromids in Wasser, in Alkohol und in verdünntem Alkohol von 10 und 50 % mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelte. Diese Mischungen wurden verschieden lange Zeit: 2 Stunden bis 6 Tage, im Wasserbade erhitzt.

---

[1]) Annal. d. Chemie 264, 62.

In alkoholischer Lösung wurde Strychnin nur in Spuren regeneriert, wogegen in den übrigen Lösungen stets mehr oder weniger von dieser Base zurückgebildet wurde. Zur Isolierung des Strychnins wurde nach dem Erhitzen der verschiedenen Mischungen je die rot gefärbte Flüssigkeit, welche noch Strychninvinylhydroxyd in wechselnden Mengen enthielt, abfiltriert, der im wesentlichen aus Bromsilber und Silberoxyd bestehende Rückstand mit Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Beim Verdunsten dieser Alkoholauszüge resultierte dann, je nach den Versuchsbedingungen, Strychnin in kleinerer oder grösserer Menge. Die grösste Ausbeute an Strychnin wurde erzielt, als Strychninbromäthylbromid in etwa 10 %igem Alkohol enthaltender Lösung mit überschüssigem Silberoxyd eine Woche lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Die auf diese Weise erhaltene Base stimmte in dem Aeusseren, dem Schmelzpunkte, den Reaktionen und den Löslichkeitsverhältnissen mit Strychnin überein. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,2127 g lieferten 0,5874 g CO^2 und 0,130 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$:
C.	75,31	75,45
H.	6,79	6,58.

Dass in der isolierten Base Strychnin und kein Vinylstrychnin vorlag, ging auch aus dem Verhalten gegen Salpetersäure, welche mit Strychninvinylhydroxyd und, nach Analogie mit dem Methylstrychnin, wohl auch mit Vinylstrychnin ein sehr schwer lösliches Nitrat (s. S. 244) liefert, hervor. Es resultierte hierbei ein Nitrat, welches sich als verschieden vom Strychninvinylnitrat, aber als identisch mit Strychninnitrat erwies.

0,2511 g dieses Nitrats gaben 0,585 g CO^2 und 0,1357 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HNO^3:
C.	63,53	63,47
H.	6,01	5,79.

Golddoppelsalz. Hellgelber Niederschlag. Bei 100° getrocknet, ergaben sich folgende Daten:

1. 0,1502 g lieferten 0,0434 g Au.
2. 0,2698 „ „ 0,0782 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $HCl + AuCl^3$:
Au.	28,89	28,98	29,21.

Platinsalz. Gelber Niederschlag. Bei 100° getrocknet, ergab sich:

1. 0,5808 g lieferten 0,1031 g Pt.
2. 0,3712 „ „ 0,0656 „ „
3. 0,2478 „ „ 0,0434 „ „

Gefunden:			Berechnet für $[C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl]^2PtCl^4$:
Pt. 17,75	17,67	17,51	18,04.

Nach diesem auffallenden Resultate habe ich schliesslich auch versucht, die zuletzt von Tafel für die Darstellung von Methylstrychnin verwendete Methode für die Gewinnung von Vinylstrychnin, bez. von Bromäthylstrychnin zu benutzen. Zu diesem Zwecke wurde Strychninbromäthylbromid zunächst mit Silbersulfat behandelt und das Filtrat alsdann mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht. Auch bei dieser Behandlung wurde weder Bromäthylstrychnin, noch Vinylstrychnin, sondern nur Strychnin gebildet, so dass also eine Abspaltung der Bromäthylgruppe eingetreten sein musste. Die aus dem Reaktionsprodukte isolierte Base stimmte in allen ihren Eigenschaften mit Strychnin überein.

0,4707 g des aus letzterer Base dargestellten Platindoppelsalzes enthielten 0,0844 g Pt = 17,93 %; berechnet für $[C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl]^2PtCl^4$ 18,04 % Pt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Strychninbromäthylsulfat ein wesentlich anderes Verhalten zeigt als das Strychninmethylsulfat und das Strychninäthylsulfat, aus denen nach den Versuchen von Tafel unter obigen Bedingungen Methyl-, bez. Aethyl-Strychnin gebildet wird.

II. Strychnin und Propylenbromid.

Nach den Beobachtungen, welche ich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Strychnin gemacht hatte, brachte ich zunächst eine Lösung des Strychnins in Chloroform mit etwas mehr als der berechneten Menge Propylenbromid zusammen und überliess das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Nach Verlauf einer Woche war jedoch noch keinerlei Veränderung der Mischung zu bemerken, so dass unter diesen Bedingungen eine Einwirkung nicht einzutreten schien. Auch bei 5 stündigem Erhitzen eines Gemisches aus Strychnin und Propylenbromid auf 100° im geschlossenen Rohre fand keine Reaktion statt. Erst als dieses Gemisch auf 150° erhitzt wurde, trat eine Veränderung ein. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in heissem Wasser und schied sich daraus beim Erkalten in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus. Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Daten:

0,4452 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,2008 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2, HBr$:
Br. 19,19	19,27.

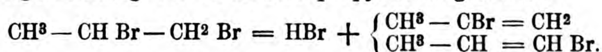
Aus der wässerigen Lösung dieses Bromids schied Natriumkarbonat einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, der nach

dem Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol sich als reines Strychnin erwies.

0,2679 g dieser Krystalle gaben 0,7379 g CO^2 und 0,1663 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$:
C.	75,34	75,45
H.	6,89	6,58.

Nach den vorstehenden Daten hatte somit das Propylenbromid nicht addierend auf das Strychnin eingewirkt, sondern war durch letzteres nur eine Abspaltung von Bromwasserstoff und vermutlich eine gleichzeitige Bildung von Monobrompropylen eingetreten:



$$CH^3-CH\,Br-CH^2\,Br = HBr + \begin{cases} CH^3-CBr = CH^2 \\ CH^3-CH = CH\,Br. \end{cases}$$

Da die Brompropylene direkt auf tertiäre Basen nicht einwirken, wie G. Kleine früher hier bei dem Trimethylamin konstatiert hat, so bestand das Reaktionsprodukt nur aus Strychninhydrobromid.

III. Strychnin und Trimethylenbromid.

Trimethylenbromid verbindet sich mit Strychnin, abweichend von dem Propylenbromid, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn beide Körper in Chloroformlösung zusammengebracht werden. Das Reaktionsprodukt ist in heissem Wasser und in heissem verdünntem Alkohol leicht löslich. Zur Reinigung wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und hieraus in weissen, bei 297° C. schmelzenden Nadeln erhalten. Die neue Verbindung enthält Krystallwasser; Silbernitrat scheidet daraus das gesamte Brom als Bromsilber aus. Bei längerem liegen an der Luft verwittert das Reaktionsprodukt.

1. 0,300 g der frisch dargestellten Verbinduug verloren bei 100° C. 0,023 g an Gewicht.

2. 0,3377 g der 7 Tage aufbewahrten Verbindung verloren bei 100° C. 0,0232 g an Gewicht.

3. Nach 3 Monaten betrug der Wassergehalt nur noch 5,8 %.

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für $2\,C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^3H^6Br^2 + 4\,H^2O$:
H^2O.	7,66	6,9	5,8	7,63.

1. 0,7172 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,3076 g AgBr.

2. 0,2196 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten nach Carius 0,0943 g AgBr.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $2\,C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^3H^6Br^2$
Br.	18,24	18,27	18,34.

Chlorid: $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}Cl^{2}$. Das obige Bromid tauscht in wässeriger Lösung beim Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber beide Bromatome gegen Chlor aus, so dass hierdurch das entsprechende Chlorid direkt gebildet wird. Letzteres bildet weisse Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

1. 0,3109 g des bei 100° getrockneten Chlorids gaben 0,1073 g Ag Cl.
2. 0,0788 „ „ „ „ „ „ „ 0,0270 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}Cl^{2}$:
Cl.	8,53	8,47	9,06.

Platindoppelsalz: $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}Cl^{2}, PtCl^{4}$. Rotgelber Niederschlag.

1. 0,3031 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0531 g Pt.
2. 0,8228 „ „ „ „ „ „ „ 0,1432 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}Cl^{2}, PtCl^{4}$:
Pt.	17,51	17,29	17,52.

Golddoppelsalz: $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}Cl^{2}, 2\,AuCl^{3}$. Zitronengelber Niederschlag.

0,253 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0714 g Au.

	Gefunden:	Berechnet für $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}Cl^{2}, 2\,AuCl^{3}$:
Au.	28,22	28,41.

Chromat: Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Auflösung des Chlorids scheidet auf Zusatz von Kaliumdichromatlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

0,2217 g Chromat lieferten 0,0360 g $Cr^{2}O^{3}$ = 16,23 %.

Die Formel $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6} \cdot Cr^{2}O^{7}$ verlangt 16,44, die Formel $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}, 2\,HCrO^{4}$ 16,12 % $Cr^{2}O^{3}$.

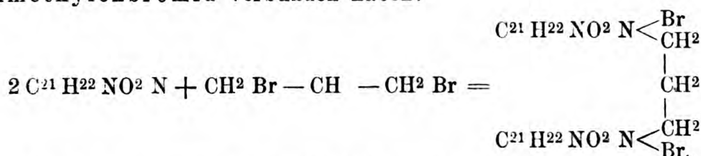
Nitrat: $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}(NO^{3})^{2}$. Dieses Nitrat wurde durch Wechselwirkung des ursprüglichen Bromids mit Silbernitrat und Entfernen des geringen Silberüberschusses durch $H^{2}S$ gewonnen. Farblose, durchsichtige Nadeln. Das aus dem Nitrat dargestellte Platindoppelsalz enthielt 17,13 % Pt. Dasselbe glich durchaus dem direkt aus dem Chlorid bereiteten.

Sulfat: $2\,C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \cdot C^{8}H^{6}, SO^{4}$. Dieses Salz wurde, entsprechend dem Nitrat, durch Wechselwirkung des Bromids oder Chlorids mit Silbersulfat in wässeriger Lösung bereitet. Weisse Blättchen.

1. 0,2129 g des bei 100° getrockneten Sulfats gaben 0,0649 g Ba SO^{4}.
2. 0,1585 „ „ „ „ „ „ „ 0,0489 „ „
3. 0,4890 „ „ „ „ „ „ „ 0,1380 „ „

	Gefunden:			Berechnet:
SO^{3}.	10,45	10,54	9,68	9,92.

Aus den vorstehenden Versuchen erhellt, dass das Strychnin und Trimethylenbromid in wesentlich anderer Weise mit einander in Reaktion treten, als dies bei dem Methylenjodid, Aethylenbromid und Propylenbromid der Fall ist. Die analytischen Daten lehren, dass sich 2 Mol. Strychnin mit 1 Mol. Trimethylenbromid zu Distrychnin-Trimethylenbromid verbunden haben:



Strychnin und Trimethylenbromid, bezw. Propylenbromid reagieren somit in derselben Weise, wie es früher hier von J. Weiss, G. Kleine u. A. für Trimethylamin und diese beiden Alkylenbromide konstatiert wurde.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

Beiträge zur Kenntnis der auf Java gewonnenen Chinarinden.

Von C. Hartwich und G. Meyer.

(Eingegangen den 27. III. 1900.)

Die Anatomie der Chinarinden ist, seit Schleiden das Mikroskop zu einem Hilfsmittel des Studiums der Pharmakognosie machte, vielfach und nach mehreren Richtungen studiert worden. Einmal bemühte man sich, mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen den Sitz der Alkaloide in den Rinden zu ermitteln, dann studierte man ihren Bau, um charakteristische Gewebselemente, die den Nachweis der Chinarinde durch das Mikroskop auch im fein zerkleinerten Zustande ermöglichten, aufzusuchen, und endlich ist grosse Mühe darauf verwendet worden, Merkmale aufzufinden, um die Rinden der verschiedenen Cinchonen, die ja so ungleichwertig sind, zu unterscheiden. Die beiden ersten Aufgaben sind gelöst worden, die dritte nicht. Der Grund dafür ist im wesentlichen darin zu suchen, dass diese Untersuchungen meist mit südamerikanischen Urwaldsrinden angestellt wurden, deren Abstammung oft genug unsicher war und die also auch keine sicheren Resultate liefern konnten, ferner darin, dass man genötigt war, ungleich alte

Rinden verschiedener Arten mit einander zu vergleichen, während doch die Beschaffenheit der Rinden bei verschiedenem Alter eine von einander abweichende sein musste. Seit nun die Cinchonen in so grossem Umfange in Indien kultiviert werden, steht sicher bestimmtes Material in ausreichender Menge zu Gebote, und es erschien nicht überflüssig, die Beantwortung der soeben erwähnten Frage noch einmal zu versuchen. Freilich mussten wir uns von vornherein sagen, dass die Resultate keine sehr bedeutenden oder wenigstens keine sehr in die Augen springenden sein würden, wenn man bedenkt, wie grosse Schwierigkeit es schon dem systematischen Botaniker macht, die einzelnen Arten der Gattung Cinchona zu unterscheiden und wie ausserordentlich dieselben zur Bastardbildung neigen. Man wusste auch schon aus den früheren Untersuchungen, dass der Bau ein ziemlich einförmiger war. Daher musste von vornherein ins Auge gefasst werden, das Mikrometer fleissig anzuwenden und zu versuchen, in den Grössenverhältnissen der ausschlaggebenden Elemente, also in erster Linie der Bastfasern, Unterschiede aufzufinden. Dass die Resultate auch praktisch nicht ohne Interesse sein würden, lag auf der Hand, werden von den Arzneibüchern doch meist nur die Rinden weniger Arten zugelassen, alle anderen, meist minderwertigen, also verboten. Wir geben im folgenden die Resultate an dieser Stelle kurz zusammengefasst wieder, wobei wir bemerken, dass die ausführliche Arbeit mit Abbildungen besonders erscheinen wird.

Das schöne und reichliche Material, das wir benutzen konnten, stammte fast durchweg aus den von der holländischen Regierung auf Java angelegten Cinchonapflanzungen und war von dem Direktor dieser Pflanzungen, Herrn P. van Leersum, der pharmakognostischen Sammlung des Eidgenössischen Polytechnikums geschenkt worden. Es bestand:

1. Aus Herbarmaterial aller auf Java kultivierten Arten, und zwar Blätter-, Blüten- und Fruchtzweigen,
2. Aus gleichaltrigen geschälten Rinden,
3. Aus Alkoholmaterial von Cinchona succirubra und Cinchona Ledgeriana, und zwar waren vollständige Zweige bis etwa zum 12. Internodium vorhanden.

Zu Vergleichen wurden hier und da auch andere Rinden herangezogen, wie Howard'sche Originalrinden, sowie die mikroskopischen Präparate der von Phoebus herausgegebenen Sammlung von Delondre und Bouchardat.

Entwickelung der Achse.

Es wurden fortlaufende Querschnitte durch die Mitte der Internodien, vom ersten deutlichen Internodium an, hauptsächlich von

Cinchona succirubra, gemacht. Die Epidermis mit rundlichen Stomatien trägt reichlich mehrzellige Gliederhaare, deren Basalzellen verholzt und getüpfelt sind. Daran schliesst sich Collenchym und weiter nach innen dünnwandiges Parenchym. Vor den Bündeln des primären Phloëms verläuft eine einfache Schicht von Milchsaftschläuchen und vor dieser, also die innersten Teile des Parenchyms ausmachend, eine Stärkescheide. Die sekundäre Rinde ist erst sehr wenig entwickelt, etwa 6 Zellreihen stark. Sklerotische Elemente fehlen der Rinde völlig. Das Holz enthält Ring- und Spiraltracheen, die Markstrahlen sind 2 Zellreihen breit. Im Mark fällt ein zweiter Kreis von Milchsaftschläuchen auf. Oxalatsand, der für die Cinchonen bekanntlich so charakteristisch ist, findet sich erst in einigen Zellen des Markes. Wie wir gleich bemerken wollen, haben wir weder hier noch in irgend einem anderen Stadium markständiges Phloëm gefunden, die Bündel sind stets kollateral.

Das folgende Internodium zeigt entsprechend denselben Bau, doch ist das Kalkoxalat reichlicher vorhanden.

Im dritten Internodium tritt, sehr frühzeitig, Korkbildung auf, und zwar in der subepidermalen Schicht. Die Zellen des Korks sind etwas nach aussen verdickt. Im Xylem erkennt man verholzte lange Libriformfasern, im Mark sind einzelne Zellen zu dünnwandigen, getüpfelten Steinzellen geworden.

Im vierten Internodium erscheinen zuerst primäre Bastfasern zwischen den Milchsaftschläuchen und dem Protophloëm. Sie sind verholzt, von gelblicher Farbe, starkt verdickt, getüpfelt, im Querschnitt rundlich oder eckig.

Im fünften Internodium sind alle Zellen des Markes stärker verdickt und getüpfelt. Oxalatsand findet sich reichlich im Parenchym der sekundären Rinde.

Im sechsten Internodium erkennt man die ersten sekundären Bastfasern; wir haben später auf sie noch speziell zurückzukommen.

Im siebenten Internodium ist zuerst Oxalatsand im Parenchym der primären Rinde deutlich nachweisbar. Durch den Druck des Cambiums erscheinen die primären Phloëmbündel nicht mehr eiförmig, sondern werden zusammengedrückt.

In den folgenden Internodien wird es noch weiter zusammengedrückt, Krystallsand tritt immer reichlicher auf im Parenchym der primären und der sekundären Rinde, sowie im Mark. Die sekundären Fasern nehmen an Menge schnell zu.

Die Entwickelung von Cinchona Ledgeriana gestaltet sich ganz analog, doch treten die Bastfasern um ein Internodium früher auf. Besonders zu bemerken ist, dass diese Art, die einzige unter den von

uns untersuchten, Oxalat nicht nur als Sand, sondern auch, wenn auch nicht häufig, als kleine Drusen führt. —

Es seien hier einige weitere Bemerkungen angeschlossen:

Die Milchsaftschläuche, die aus einer Zelle entstehen, gehen durch das ganze Internodium, sie endigen in den Knoten zugespitzt, abgestumpft, selten gegabelt. Bei C. succirubra fallen vom 10. Internodium ab in ihrer Wand eigentümliche „knochenförmige" Figuren auf, die wir für flache Tüpfel halten müssen. Ueber das Verschwinden der Milchsaftschläuche in älteren Rinden hat der eine von uns (diese Zeitschrift 1898, p. 641) Beobachtungen bei falschen Chinarinden mitgeteilt, die mit den jetzt bei echten Cinchonen gemachten sich völlig decken.

Die Markstrahlen setzen sich zusammen aus liegenden und stehenden Zellen und zwar ist die Anzahl der letzteren verhältnismässig sehr gross, so hat C. cordifolia in der Mitte durchschnittlich 11 Reihen liegender und auf jeder Seite 12 Reihen stehender Zellen. Die letzteren sind nur in einer Reihe vorhanden, so dass infolge dessen die in den liegenden Zellen 2 und 3 Reihen breiten Markstrahlen sich nach beiden Seiten lang schwanzförmig erstrecken. Diese Verhältnisse sind auf Tangentialschnitten schwer zu beurteilen, da man leicht geneigt ist, die stehenden Zellen für solche des Rindenparenchyms zu halten und erst das Studium von Radialschnitten giebt volle Aufklärung. Eine besondere Eigentümlichkeit zeigen noch die Zellen der Markstrahlen des Holzes von C. succirubra. Auf dem Radialschnitt sieht man nämlich, dass die Mitte des Strahles von einer oder wenigen Reihen stark gestreckter, liegender Zellen eingenommen ist, an welche sich beiderseits Zellen anschliessen, die einen Uebergang zwischen liegenden und stehenden zu bilden scheinen, insofern sie entweder schräg gestellt oder sogar bogig aufgekrümmt sind. An sie schliessen sich dann normale stehende Zellen an. Die ganze Anordnung erscheint „fiederförmig". Ausser C. succirubra zeigt nur noch C. cordifolia eine Hinneigung zu dieser Anordnung. — Oxalat finde sich bei allen Arten vorwiegend in den stehenden Zellen, in den liegenden gar nicht oder nur sehr spärlich.

Bezüglich der Fasern ist folgendes zu bemerken: Die primären Fasern, die bisher von den Untersuchern vielfach übersehen worden sind, sind an den Enden nicht spitz, sondern abgestutzt, ähneln also darin den sog. Stabzellen mancher „falschen Chinarinden". Sie fehlen bei C. officinalis, C. pubescens, C. Josephiana und C. Pitayensis und sind bei allen übrigen untersuchten Arten vorhanden (vergl. die Tabelle am Schlusse).

Bezüglich der sog. sekundären Fasern stehen sich die Angaben in der Litteratur darin einander entgegen, ob wir in ihnen echte Fasern,

die aus einer ganzen Kambiumzelle hervorgehen, vor uns haben, oder ob sie dem Phloëmparenchym gleichwertig sind, d. h. aus den Tochterzellen einer durch Querwände geteilten Kambiumzelle hervorgehen. Nach unseren Beobachtungen sind diejenigen Fasern, die an beiden Enden zugespitzt, resp. von zwei Seiten keilförmig zugeschärft sind, echte Fasern, diejenigen aber, die an einer, oder, was freilich sehr selten vorkommt, an beiden Seiten geradlinig abgeschnitten sind, aus einer geteilten Kambiumzelle hervorgegangen sind. Da die Fasern viel länger sind, als die ursprünglichen Kambiumzellen, so versteht es sich von selbst, dass sie vor Eintritt der Verholzung und vor der Teilung sich durch gleitendes Wachstum verlängert haben.

Nach den Vorschlägen von Wigand u. a. wird bei der Beschreibung erhebliches Gewicht gelegt auf die Anordnung der Fasern in den Baststrängen, insofern man von einer radialen und von einer zerstreuten Anordnung der Fasern spricht, während der dritte von Wigand aufgestellte Typus, nach dem die Fasern tangentiale Reihen bilden sollten, wohl allgemein fallen gelassen ist. Nach unseren Beobachtungen nun ist die Anordnung der Fasern einzig und allein abhängig von der Breite der Baststrahlen, insofern in breiten Strahlen die Fasern zerstreut oder regellos in kleinen Gruppen stehen, wogegen sie sich in schmalen Strahlen, in denen eine Faser oft fast die Breite eines Strahles einnimmt, selbstverständlich radial ordnen müssen.

Schliesslich ist noch bemerkenswert, dass die zuerst entstandenen Fasern kürzer sind, als die später entstandenen, und zwar können die Unterschiede recht erhebliche sein, nämlich bei C. succirubra 997 μ und 1350 μ. Das ist praktisch insofern von Interesse, als es danach nicht möglich ist, Rinden verschiedenen Alters auf Grund der Länge der Fasern zu bestimmen. Nur gleichalterige Rinden können vergleichbare Resultate liefern.

Vergleichende Uebersicht der untersuchten Arten.

Die folgende Tabelle giebt die Verhältnisse wieder, wie sie sich bei Untersuchung des 7. Internodiums und gleichalten älteren Rinden ergeben. Dazu ist ergänzend noch folgendes zu bemerken:

1. Der Durchmesser der Milchsaftschläuche, der Gefässe und der Fasern, wo sie nicht einigermaſsen isodiametrisch waren, wurde so ermittelt, dass man die halbe Summe des grossen und des kleinen Durchmessers als wahren Durchmesser in die Tabelle einsetzte. Stark zusammengepresste Milchsaftschläuche blieben unberücksichtigt, weil dieses Verfahren auch nicht annähernd zur Ermittelung des wahren Durchmessers geführt haben würde.

Namen	Form des Zweigquerschnitts	Behaarung der Epidermis	Rinde				
			Milchsaftschläuche		Fasern		
			alte Rinde	7. Internodium	primäre Durchmesser	sekundä[r]	
						Länge	Dur[ch]mes[ser]
			μ	μ	μ	μ	[μ]
C. succirubra .	quadratisch	stark	118,75	68,25	31,25	1350,0	76
C. Calisaya . .	rundlich viereckig	„	155,0	70,0	17,5	1050,0	71
C. Pahudiana .	„	sehr stark	38,75	41,25	23,75	1350,0	89
C. Pavoniana . .	viereckig	schwach	56,25	26,25	23,75	1675,0	76
C. Ledgeriana .	rundlich viereckig	„	zerdrückt	47,50	31,25	1133,0	69
C. Hasskarliana.	„	stark	„	60,0	33,75	1120,0	7[illegible]
C. lancifolia . .	rundlich	schwach	„	33,75	26,25	1246,0	7[illegible]
C. officinalis . .	oval	„	„	41,25	fehlen	1234,0	6[illegible]
C. cordifolia . .	rundlich viereckig	sehr schwach	„	66,25	40,0	1025,0	6[illegible]
C. Pitayensis . .	oval	„	„	47,50	fehlen	1230,5	6
C. Josephiana .	rundlich	schwach	„	56,25	„	1150,0	4
C. pubescens . .	rundlich viereckig	„	„	61,25	„	1328,0	5

Rinde			Holz			Mark		
tein- ellen	Markstrahlen		Gefässdurchmesser	Markstrahlen		Tüpfel des Parenchyms	Milchsaftschläuche	Form des Kalkoxalates
	Höhe	Breite		Höhe	Breite			
	Zellreihen		μ	Zellreihen			μ	
hlen	21	4	36,13	26	3	rund	69,6	Sand
ızeln alter nde	21	4	30,34	20	3	oval	68,7	„
„	20	4	33,75	17	3	rundlich	56,3	„
hlen	24	3	42,50	30	3	klein u. eckig	42,8	Sand u. Drusen
„	18	3	52,20	22	3	oval-leiterförmig	55,5	„
„	23	4	45,00	26	3	oval	123,16	Sand
hlich	25	4	45,00	25	3	oval-stabförmig	53,5	„
ılen	30	4	29,50	(24)	3	rundlich-oval	60,69	„
„	24	4	53,70	22	3	„	96,39	„
„	29	4	48,75	20	3	schiffchenförmig	67,8	Sand u. Drusen
„	24	4	40,00	—	3	rundlich-oval	50,4	Sand
ur lter ıde	29	3	37,50	24	3	oval-leiterförmig	90,8	„

2. Als Gefässe wurden stets solche gemessen, die 12 Zellreihen vom Mark entfernt waren.

Wir haben bei der ganzen Arbeit die Möglichkeit im Auge behalten, wesentliche Unterschiede im Bau zwischen den von O. Kuntze aufgestellten vier Arten zu finden, aber ohne Erfolg.

Zum Schluss sei noch über eine bei unsere Untersuchung gemachte Beobachtung anderer Art kurz berichtet: Auf alten, dicken Rindenstücken von C. succirubra und C. Ledgeriana beobachteten wir glänzend braune Ausscheidungen in Tropfenform, die fest und spröde waren, so dass sie sich leicht pulvern liessen. Querschnitte zeigen, dass diese Tropfen trichterförmige Höhlungen des Korkes erfüllen und weiter, dass sie auf den Kork beschränkt sind, also nicht durch denselben in das Parenchym der Rinde eindringen. Man muss danach annehmen, dass die Tropfen entstanden sind durch Umwandlung der fehlenden Korkzellen, indessen lassen die der Höhlung benachbarten Korkzellen keinerlei Zersetzungserscheinung erkennen. Zur weiteren Untersuchung konnte eine kleine Menge (0,1 g) der bitteren Substanz herausgekratzt werden. Die Substanz löst sich leicht in salzsaurem Wasser mit Hinterlassung eines minimalen Rückstandes, spurenweis auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Löslichkeit nimmt in der angeführten Reihenfolge an Intensität ab.

Diese Lösungen wurden eingedunstet, der Rückstand mit saurem Wasser aufgenommen und auf Alkaloide, aber ohne Erfolg, geprüft. Die saure wässerige Lösung ergab dagegen ausser mit Gerbsäure mit allen versuchten Alkaloidreagentien Niederschläge, nämlich mit Meyers Reagenz, Jod-Jodkalium, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid. Eisenchloridlösung färbte grün, Leimlösung gab eine Fällung. Es liess sich daraus schliessen, dass in diesen Ausschwitzungen zwei verschiedene Körper vorhanden seien, von denen der eine die Alkaloidreaktionen gab, der andere den Gerbstoffen nahe stehen musste. Der Rest der wässerigen, sauren Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, worauf eine Trübung entstand, und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde verdunstet und der Rückstand mit saurem Wasser aufgenommen. Die Lösung ergab nun die oben angeführten Alkaloidreaktionen, aber nicht die Thalleiochinreaktion, wie wir ausdrücklich hervorheben wollen, ebenso ergab sie die Reaktionen mit Eisenchlorid und Leimlösung nicht, welche beiden letzteren aber in der wieder sauer gemachten, ausgeschüttelten wässerigen Lösung eintraten. Das Vorhandensein in den beiden, soeben genannten Körper war damit nachgewiesen.

Zürich, im März 1900.

Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung.

Von A. Partheil und J. von Velsen.

(Eingegangen den 31. III. 1900.)

Bereits im Jahre 1897 teilte der eine von uns auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung den Plan der vorliegenden Untersuchung und die dabei bis dahin erzielten Resultate mit. Leider wurde unsere gemeinsame Arbeit durch längere Krankheit des Herrn von Velsen unliebsam unterbrochen, so dass wir erst im vorigen Jahre in München über den Fortgang derselben berichten konnten. Da nun einerseits der Gesundheitszustand meines Mitarbeiters zur Zeit nicht gestattet, die nahezu abgeschlossene Untersuchung völlig zu Ende zu führen, andererseits inzwischen von H. T. C. Scheij[1]) eine Abhandlung über die Triacyline veröffentlicht worden ist, welche unsere Untersuchungen in mancher Hinsicht berührt und ergänzt, so haben wir uns entschlossen, die Arbeit so zu publizieren, wie sie jetzt vorliegt, um dadurch Herrn von Velsen die Möglichkeit offen zu halten, sie später als Promotionsarbeit verwenden zu können.

Der erste, der auf die Verwendbarkeit der Refraktionsbestimmung zur Unterscheidung von Butter und Kunstbutter hinwies, war, soviel wir wissen, Alexander Müller[2]). „Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die charakteristischen Fette der reinen Butter, die Glyceride der niedrigen Fettsäuren, einen wesentlich niedrigeren Brechungskoeffizienten besitzen, als die Glyceride mit höherem Molekulargewicht," so glaubte er, dass sich das durch Auskrystallisieren bei bestimmter Temperatur gewonnene „Butteröl" besonders für die Untersuchung im Abbe'schen Refraktometer eignen würde; er selbst hat zwar die Frage nicht experimentell geprüft, wohl aber die Anregung zu Untersuchungen über den Gegenstand gegeben. Die in der Folgezeit veröffentlichten Arbeiten über die Refraktion von Fetten und Oelen beziehen sich wesentlich auf drei Typen von Refraktometern. Amagat und Jean[3]) arbeiteten mit ihrem Oleorefraktometer und empfehlen dasselbe für die Prüfung von fetten Oelen, von Harz- und Mineralölen, von Butter und Kunstbutter. Ihnen schliesst sich Ellinger[4]) an, der auch beobachtet, dass das Brechungsvermögen des Butterfettes im Herbst

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **18**, 169.
[2]) Dieses Archiv 1886, **224**, 210.
[3]) Compt. rend. 109, 616.
[4]) J. pr. Chem. **44**, 157.

zunimmt, um im letzten Teil des Jahres wieder abzunehmen. Lobry de Bruyn und van Leent[1]), besonders aber Violette[2]) erhielten mehr oder minder starke Abweichungen von den Zahlen von Jean und Amagat, und halten die Leistungsfähigkeit des Oleorefraktometers für erheblich geringer, als diese. Das Pulfrich'sche Refraktometer empfiehlt Thörner[3]) für die Fettanalyse; auch Biel[4]) hat zahlreiche Messungen von Oelen damit ausgeführt. Den dritten Typus bildet das Abbe'sche Refraktometer, von dem das Zeiss'sche Butterrefraktometer eine Abart ist, die sich durch die leichte Regulierbarkeit der Beobachtungs-Temperatur vorteilhaft unterscheidet und unter Mitwirkung von Wollny und Pulfrich aus demselben entstanden ist.

Unmittelbar an Alexander Müllers Notiz knüpft Skalweit[5]) an und empfiehlt die Methode als sehr brauchbar, wenn auch ein abschliessendes Urteil erst gefällt werden könne, wenn eine erheblich grosse Zahl Untersuchungen von Butterproben verschiedenster Herkunft ausgeführt sei. Im gleichen Jahre haben auch auf Veranlassung Sell's Leone und Longi[6]) die Refraktion von Olivenöl, Sesamöl und Baumwollöl untersucht. Für derartige Zwecke haben dann ferner Strohmer[7]) und Marpmann[8]) das Abbe'sche Instrument empfohlen.

Das Zeiss'sche Butterrefraktometer ist, ausser von Wollny, von Annacker[9]) als ein vorzügliches „Selektionsinstrument" empfohlen, mit dessen Hilfe man in einer Stunde 20—30 Butterproben prüfen könne. In ähnlichem Sinne äussern sich Mansfeld[10]), Besana[11]), Delaite[12]), Farnsteiner[13]) und andere. Hefelmann[14]) hält es sogar für geeignet, von Laien bei der polizeilichen Butterkontrolle angewendet zu werden, eine Meinung, der wir uns ebenso wenig wie Halenke[15]) und Farnsteiner anschliessen möchten. Im Einklang mit diesen Ergebnissen schreibt denn auch die „Amtliche Anweisung zur Unter-

---

1) Chem.-Ztg., Rep. 1891, 72.
2) Chem.-Ztg. 1891, 1203 und 1894, 639.
3) Ebenda 1154.
4) Russ. Ztschr. Pharm. 1891, 1, 17.
5) Rep. analyt. Chem. 1886, 181, 235.
6) Gazz. chim. **16,** 393.
7) Ztschr. Zuckerind. 1889, 189.
8) Pharm. Zentrh. 1892, 209.
9) Ztschr. angew. Chem. 1893, 252.
10) Forschungsber. **1,** 68.
11) Staz. sperim. 1894, 26, 601.
12) Chem.-Ztg., Rep. 1895, 57.
13) Hamb. Ber. 1896, 60.
14) Pharm. Zentralh. 1895, 467.
15) Forschungsber. **1,** 467.

suchung von Butter, Margarine u. s. w." die refraktometrische Prüfung der Butter mit Hilfe des Zeiss'schen Butterrefraktometers als eine Methode der Vorprüfung vor.

Hinsichtlich der Höchstgrenze für die Refraktometeranzeige, bei deren Ueberschreitung also die Butter als verdächtig anzusehen wäre und einer eingehenden Analyse unterworfen werden müsste, weichen die Angaben der verschiedenen Autoren etwas von einander ab. Während Wollny dafür bei 25° C. = 52,5 setzt, nehmen an:

Halenke	51
Mansfeld	52
Farnsteiner	53,5.

Wollny hat bekanntlich die Ausführung der praktischen refraktometrischen Butterprüfung durch die Konstruktion des Wollnythermometers erheblich vereinfacht, eines Thermometers, auf dessen Skala statt der Temperaturgrade die diesen entsprechenden Höchstzahlen für die Refraktometeranzeigen aufgetragen sind, und zwar links für Butterfett, rechts für Schweineschmalz. Farnsteiner[1]) findet, dass das Wollnythermometer für die Hamburger Buttermarktverhältnisse nicht brauchbar sei, ohne dabei in prinzipiellen Gegensatz zu Wollny zu treten, dessen Untersuchungen zu der Grenzzahl 54 geführt hatten. Er setzt nur darum die Grenzzahl auf 52,5 zurück, um mit Sicherheit auszuschliessen, dass eine gefälschte Butterprobe der näheren Untersuchung entgeht.

Das Studium der Refraktion des Butterfettes hat aber auch in anderer Beziehung interessante Ergebnisse zu Tage gefördert. Zunächst hat sich gezeigt, dass die Vermutung von A. Müller und von Skalweit irrig war, dass die Refraktion des Butterfettes in offensichtlicher Beziehung desselben zu seinem hohen Gehalt an Triglyceriden niederer Fettsäuren stehe. Vielmehr zeigten Hefelmann und unabhängig davon Halenke, dass ein Parallelismus zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Refraktion nicht besteht.

Wohl aber fand man, dass mit der Hübl'schen Jodzahl die Refraktion wächst, sodass Hefelmann zu der Vermutung geführt wurde, dass die Refraktion auch ein Mafs zu sein scheine für den Gehalt des Butterfettes an ungesättigten Verbindungen. Die beiden Ergebnisse werden u. a. auch von Beckurts und Heiler[2]) bestätigt. Diese Forscher wollen aber auch einen Parallelismus zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und dem Temperaturkoeffizenten für die Refraktion beobachtet haben.

---

[1]) Hamb. Ber. 1897, 27.

[2]) Dieses Archiv **233**, 423.

Die besprochenen Ergebnisse sind abgeleitet von Untersuchungen, welche mit Butterfett und mit Kunstbutterfett ausgeführt worden sind. Beide Fette bestehen aus Gemischen einer Anzahl von Glyceriden. Um die obigen empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten auf ihre wissenschaftlichen Grundlagen prüfen zu können, war es nötig, die Brechungsindices der reinen Triglyceride zu bestimmen. Bei der Schwierigkeit, aus den naturellen Fetten die einzelnen Komponenten derart zu isolieren, dass sie thatsächlich chemisch reine Körper darstellen, zogen wir es vor, auf synthetischem Wege unser Material darzustellen. Wir wählten, um ganz sicher von Mono- und Diglyceriden freie Triglyceride zu erhalten, die Methode der Darstellung aus Allyltribromid und den Silbersalzen der betreffenden Säuren. Bei Gegenwart von Xylol geht die Reaktion leicht und vollständig von statten. Kürzlich hat Scheij [1]) die Brechungsindices einer Reihe von Triglyceriden gesättigter einbasischer Säuren mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen mitgeteilt, welche er durch Erhitzen von Glyzerin mit den Säuren im Vakuum erhalten hatte. Seine Ergebnisse stimmen mit den unserigen teilweise überein, zum Teil bilden sie eine willkommene Bestätigung und Ergänzung unserer Arbeit.

Wir haben sodann mit Hilfe der beobachteten Brechungsindices die Frage geprüft, ob die oben erwähnten drei Gesetzmässigkeiten sich an der Hand derselben erklären lassen. Dabei ergab sich ohne weiteres, dass wir mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeige erwarten müssen, dass aber durch das Ansteigen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refraktionsänderungen bewirkt werden können, dass diese durch die Veränderungen im Oleïngehalt verdeckt werden. Soweit stimmen also Theorie und Praxis überein.

Anders ist es hinsichtlich des Parallelismus, der zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und dem Temperaturkoeffizienten beobachtet sein soll. Da die Temperaturkoeffizienten für die von uns untersuchten Triglyceride nahezu übereinstimmen, darf man wohl schliessen, dass auch die Zwischenglieder, welche wir nicht untersucht haben, nicht erheblich andere Temperaturkoeffizienten besitzen werden. Gemische aus Palmitin-Stearin-Oleïn mit wechselnden Mengen Butyrin zeigten ebenfalls nahezu denselben Temperaturkoeffizienten. Bei einer Anzahl von naturellen Butterproben gelangten wir zu dem gleichen Ergebnis, das wir nach dem Vorstehenden erwarten durften. Wir haben diese Versuche auch auf einige fette Oele ausgedehnt.

Bei der Untersuchung von Triglyceridgemischen, welche in dem Verhältnis hergestellt waren, wie Benedikt und Ulzer [2]) die

[1]) a. a. O.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 807.

Zusammensetzung des Butterfettes angeben, machten wir die Beobachtung, dass diese Gemische bereits bei Temperaturen erstarrten, welche etwa 10° höher lagen, als der Erstarrungspunkt des Butterfettes. Wir neigen daher zu der Ansicht, dass das Butterfett wesentlich anders zusammengesetzt ist, als bisher fast unbestritten angenommen wurde. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum konnten wir aus den nicht flüchtigen Butterfettsäuren etwa 7 % einer Fraktion gewinnen, welche die Refraktion der Myristinsäure besass. Hat doch auch kürzlich C. A. Browne jr.[1]) im Butterfett 10,44 % Myristin und nur 1,91 % Stearin gefunden, während Koefoed[2]) sogar 20,13 % Myristinsäure als Glycerid in einem Butterfette fand, neben derselben geringen Menge von Stearin wie Browne. Mischt man nun Palmitin, Oleïn, Myristin und Butyrin etwa in dem Verhältnis, wie es Browne fand, so zeigt das Gemisch ebenfalls noch einen erheblich höheren Erstarrungspunkt, als naturelles Butterfett. Möglich, dass das Fehlen der Glyceride der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, die uns nicht zur Verfügung standen, diesen Unterschied bedingt; aber die Möglichkeit ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Forscher Recht haben, welche in dem Butterfett die Existenz gemischter Triglyceride annehmen. Für diese Annahme scheint uns besonders der Umstand zu sprechen, dass Tributyrin intensiv bitter schmeckt, und, selbst in kleiner Menge Fetten zugesetzt, diesen einen bitteren Geschmack verleiht. Ferner ist Tributyrin in Wasser ziemlich löslich, aus dem Butterfett aber lässt sich mit Wasser kein Butyrin ausziehen.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Butterfettes und anderer Fette wird im hiesigen Institute weiter bearbeitet, besonders nach der Richtung, die Ergebnisse für die analytische Unterscheidung von Butter und Kunstbutter nutzbar zu machen. Wir würden es aber freudig begrüssen, wenn auch andere Fachgenossen sich dieser Aufgabe zuwenden würden.

Experimenteller Teil.

Triacetin.

Unsere erste Aufgabe war, zu ermitteln, auf welchem Wege wir am bequemsten und sichersten in den Besitz chemisch reiner Triglyceride gelangen könnten. Für diese Vorarbeiten schien uns das Triacetin besonders geeignet, das zwar im Butterfett nicht vorkommt, aber als

---

1) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., 1897, Seite 545.

2) Bull. de l'Acad. Roy. Danoise, 1891; nach Browne, a. a. O.

Anfangsglied der Acyline mit gesättigten Fettsäuren immerhin einiges Interesse bot; vor allem aber lockte uns dazu der billige Preis der reinen Essigsäure. Wir begannen mit der Darstellung von Allylacetat nach der Methode von Cahours und Hofmann[1]) aus Allyljodid und Silberacetat. Der Ester wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Brom behandelt und der 2—3-Dibrompropylester mit Essigsäure und Silberacetat 12 Stunden im Oelbade im Druckrohr auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Aether ausgezogen und im Vakuum mehrfach fraktioniert. Die Ausbeuten befriedigten weder in Bezug auf Menge, noch auf Reinheit.

Es wurde daher nach Michael und Norton[2]) aus Allylalkohol und Brom in Schwefelkohlenstofflösung β-Dibromhydrin dargestellt, dieses nach Aschan[3]) mittelst Essigsäureanhydrid in das Aceto-β-Dibromhydrin übergeführt und der Essigester wie oben mit Silberacetat behandelt. Die Ausbeuten waren hier etwas besser, aber auch aus diesem Produkt konnte keine Fraktion gewonnen werden, welche eine scharf stimmende Verseifungszahl besessen hätte.

Es wurde daher versucht, das Triacetin nach dem von A. C. Geitel[4]) angegebenen Verfahren zu reinigen. Es wurde zu diesem Zweck in Benzol gelöst, die Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, von Benzol befreit und fraktioniert.

Das Triacetin siedete, entsprechend der Angabe von Geitel, unter 40 mm Druck bei 172°, verbrauchte aber bei der Bestimmung der Verseifungszahl stets 2—3 % zu wenig an KOH. Die Reinigungsmethode wurde vielfach wiederholt, später dabei das Benzol durch Chloroform ersetzt, indessen das Ergebnis blieb dasselbe. Auch mit von Kahlbaum bezogenem Acetin gelangten wir zu keinem anderen Ergebnis, ohne dass wir eine Erklärung geben konnten, weshalb uns die Methode nicht zum Ziele führte, nach welcher Geitel so leicht zu reinem Triacetin gelangte.

Schliesslich versuchten wir, das Triacetin mittelst einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether zum Krystallisieren zu bringen, es entstand jedoch nur eine gelatinöse Masse.

Unser reinstes, mittelst Benzol gereinigtes Triacetin lieferte bei Natriumlicht folgende Refraktometerablesungen:

15° = 13,6
22° = 10,4

1) Ann. Chem. Pharm. 102, 295.
2) Amer. Chem. Journ. 2, 18.
3) Ber. 23, 1827.
4) J. pr. Chem. [2] 55, 417.

25° = 8,5
30° = 6,0
41° = 0

Daraus berechnet sich bei 15° $n_D = 1{,}4328$, und, da nach Geitel $d^{15} = 1{,}1606$ ist, $M_D = 218 \frac{0{,}4328}{1{,}1606} = 81{,}3$.

Nach den von Zecchini für Natriumlicht berechneten Atomrefraktionen berechnet sich $M_D = 9 \cdot 4{,}71 + 14 \cdot 1{,}47 + 3 \cdot 2{,}65 + 3 \cdot 3{,}33 = 80{,}91$.

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich aus obigen Ablesungen = 0,52°.

Tributyrin.

Das Tributyrin wurde aus Silberbutyrat und Allyltribromid bei Gegenwart von Xylol in der Weise hergestellt, wie es im folgenden bei dem Trilaurin ausführlich beschrieben worden ist, nur dass die Verdunstungsrückstände der Aetherauszüge im Vakuum fraktioniert wurden. Dabei haben wir aber bisher noch keine Fraktion erhalten, welche bei der Verseifung scharfe Analysenzahlen gegeben hätte. Auch Scheij hat bei seinen Präparaten stets etwa 2 % Ba zu wenig gebraucht. Wir halten daher weder unsere noch Scheij's Zahlen für ganz sicher.

Wir beobachteten bei 40° = 14,5 Refr.-Grade
45° = 12
50° = 9,7
55° = 7
60° = 5
68° = 0

Daraus ergiebt sich der Temperaturkoeffizient 0,514 und, wenn nach Lebedeff[1]) das spez. Gew. des Tributyrins bei 22° = 1,052 ist, $M_D = 127{,}2$. Nach Zecchini würde $M_D = 126{,}8$ sich ergeben.

Scheij fand:

$d_4^{20} = 1{,}0324$	$n_D^{20} = 1{,}43587$	daraus $M_D = 127{,}47$
$d_4^{40} = 1{,}0143$	$n_D^{40} = 1{,}42785$	$= 127{,}38$
$d_4^{60} = 0{,}9963$	$n_D^{60} = 1{,}42015$	$= 127{,}35$.

Trilaurin.

Zur Darstellung des Laurins versuchten wir zunächst in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des Acetins, Laurinsäureallylester durch Einwirkung von Brom in den Laurinsäuredibrompropylester überzuführen, in der Absicht, diesen dann mit laurinsaurem Silber

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 6, 150.

reagieren zu lassen. Gleiche Moleküle laurinsaures Silber und Allyljodid wurden zu dem Ende in einer Druckflasche sechs Stunden in einem Kochsalzbade, das bei etwa 104° siedete, erhitzt, der Ester dem erkalteten Reaktionsprodukt mit Aether entzogen und fraktioniert. Er ging bei 285° als farblose Flüssigkeit über, welche schon bei Zimmertemperatur zu einer farblosen, eisartigen Masse erstarrte.

In Aether gelöst, wurde das Allyllaurinat mit der berechneten Menge Brom in Reaktion versetzt und dadurch in den Laurinsäure-α-β-Dibrompropylester übergeführt. Der Ester ist selbst bei 11 mm Druck noch nicht unzersetzt destillierbar. Erst bei 1,5 mm ging er bei 195° unzersetzt über. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, welche bei Zimmertemperatur alsbald zu einer farblosen, eisartigen Masse erstarrt.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt. 0,2425 g Substanz lieferten 0,1335 g Ag (aus dem AgBr mittelst Wasserstoff reduziert).

Berechnet für $C^{15}H^{28}Br^{2}O^{2}$:	Gefunden:
Br = 40,0 %	40,01 %.

Die Ausbeuten an Ester waren aber derartig bescheiden, dass wir von einer weiteren Verarbeitung Abstand nahmen und zur Darstellung des Trilaurins aus Allyltribromid und laurinsaurem Silber übergingen. Die Methode hat uns in der folgenden Fassung nicht nur für das Trilaurin, sondern auch für die anderen Triglyceride der hochmolekularen Fettsäuren befriedigende Ergebnisse geliefert.

50 g Laurinsäure wurden in einem Liter Alkohol gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und nun alkoholische Kalilauge bis zur Rötung hinzugefügt. Dann wurde die berechnete Menge Silbernitrat in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einem Liter heissen Alkohols verdünnt und unter Umrühren langsam der Kaliumlaurinatlösung zugesetzt. Der weisse, gelatinöse Niederschlag des Silberlaurinats wurde am anderen Tage auf einer Nutsche abgesogen, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und auf Thontellern, zuletzt im Exsiccator getrocknet. Das fein zerriebene Silbersalz wurde dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Tribromhydrin im Porzellanmörser gemischt und soviel Xylol untergeknetet, dass ein dicker gleichmässiger Teig entstand. Diese Masse wurde in einen lang- und weithalsigen Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt gebracht. Der Kolben trug ein etwa 5 mm weites, rechtwinklig gebogenes Rohr, das mit einem Kühler so verbunden war, dass der Kolben bequem geschüttelt und erforderlichenfalls rasch vom Kühler entfernt werden konnte. Das Kölbchen wurde nun in ein tiefes Valvolinölbad derartig eingesenkt, dass es bis fast zum Rande sich im Oel befand. Nun wurde zunächst langsam bis auf 140—150° erwärmt. Von Zeit zu Zeit wurde der Inhalt des Kölbchens kräftig durch-

geschüttelt. Als der grösste Teil des Xylols abdestilliert war, wurde weiter bis auf 181—184° erhitzt und dabei alle 5 bis 10 Minuten das Kölbchen kräftig durchgeschüttelt. Nach Verlauf einer Stunde hatte der Kolbeninhalt die Farbe des Bromsilbers angenommen. Ueber dem Niederschlag stand eine rote Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde das Laurin mit Aether ausgezogen; auch das Bromsilber wurde noch mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahiert. Dann wurde von den vereinigten Auszügen der Aether abdestilliert und das Trilaurin aus Alkohol oftmals umkrystallisiert.

Bei der Verbrennung lieferten I. 0,1141 g Substanz 0,3065 g CO^2 und 0,1180 g H^2O, II. 0,1025 g Substanz 0,2745 g CO^2 und 0,1075 g H^2O.

Berechnet für $C^{39}H^{74}O^6$:	Gefunden: I.	II.
C = 73,35 %	73,26 %	73,03 %
H = 11,59 „	11,49 „	11,65 „

Scheij fand für sein Trilaurin $d_4^{60} = 0,8944$ und $n_D^{60} = 1,44039$.

Wir beobachteten

bei unserem synthetischen Trilaurin:	bei Trilaurin aus Ol. Lauri:
36° = 36 Refr.-Grade	
40° = 34 „	34 Refr.-Grade
45° = 31,5 „	31,8 „
48° = 29,8 „	— „
50° = 29 „	29 „
55° = 26,2 „	26 „
60° = 24 „	24,3 „
65° = 21,3 „	21,4 „
70° = 18,5 „	18,5 „
75° = 16,3 „	16,2 „
80° = 13,5 „	

Daraus folgt der Temperaturkoeffizient 0,511 und $n_D^{100} = 1,42464$. Wir fanden ferner $d_4^{100} = 0,8687$ und es berechnet sich $M_D = 311,8$, während sich aus Scheij's Werten $M_D = 314,1$ und nach Zecchini $M_D = 310,4$ berechnen würde.

Tripalmitin.

Das Palmitin wurde genau in der beim Trilaurin beschriebenen Weise gewonnen und zeigte die Eigenschaften des reinen Esters.

Bei der Verbrennung lieferten 0,1335 g Substanz 0,3975 g CO^2 und 0,1452 g H^2O.

Berechnet für $C^{51}H^{98}O^6$:	Gefunden:
C = 75,93 %	75,99 %
H = 12,16 „	12,08 „

Zur Verseifung erforderten	0,9935 g	Substanz	7,4	ccm ½ $H^2 SO^4$	= 100,05 %
	1,0815 „	„	8,05	„ „	= 100,07 „
	1,1055 „	„	8,25	„ „	= 100,2 „

Scheij fand für sein ebenfalls aus Alkohol mehrmals umkrystallisiertes Palmitin $d_4^{80} = 0,8657$ und $n_D^{80} = 1,43807$.

Wir beobachteten bei	55° = 32	Refr.-Grade
	60° = 29,2	„
	65° = 26,5	„
	70° = 24,1	„
	75° = 22,0	„
	80° = 19,2	„
	84° = 17	„

Die beobachteten Werte führen zu dem Temperaturkoeffizient 0,517.

Ferner ergeben sie $n_D^{100} = 1,4285$

$n_D^{80} = 1,4371$

Daraus folgt $M_D = 406,9$, während sich nach Zecchini $M_D = 402,21$ und aus den von Scheij gefundenen Zahlen $M_D = 407,8$ berechnet.

Tristearin.

Auch diesen Ester gewannen wir leicht in völlig reinem Zustande auf dem beim Trilaurin ausführlich geschilderten Wege. Bei der Verseifung gebrauchten:

0,7622 g	Substanz	5,15	ccm ½ $H^2 SO^4$	= 100,22 %
1,3540 „	„	9,1	„ „	= 99,69 „
1,2195 „	„	8,25	„ „	= 100,34 „

Scheij fand für den zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisierten Körper $d_4^{80} = 0,8621$ und $n_D^{80} = 1,43987$.

Unsere Messungen ergaben bei	55° = 34	Refr.-Grade
	65° = 29	„
	70° = 26,3	„
	75° = 24,5	„
	79° = 22	„

Aus diesen Werten berechnet sich der Temperaturkoeffizient 0,5 und

$n_D^{100} = 1,43117$

$n_D^{80} = 1,4396.$

Daraus ergiebt sich $M_D = 449,1$, während sich nach Zecchini $M_D = 448,1$ und aus den von Scheij gefundenen Werten $M_D = 454,1$ berechnet.

Trioleïn.

Bei der Darstellung des Trioleïns verfuhren wir, wie es beim Laurin geschildert worden ist, indem wir ölsaures Silber mit Allyltribromid bei Gegenwart von Xylol erhitzten. Die Umsetzung erfolgt hierbei offensichtlich ebenfalls in glatter Weise, es ist aber bisher noch nicht gelungen, aus dem Rohprodukt das Trioleïn in chemisch reinem Zustande zu isolieren. Wir haben daher für die folgenden Versuche ein von Merck gekauftes Oleïn verwendet, dessen Jodzahl nahezu mit der für Trioleïn berechneten übereinstimmte.

Wir beobachteten bei diesem Präparate bei

18°	= 66	Refraktometergrade.
20°	= 65	„
32°	= 88	„
55°	= 45,5	„
60°	= 43	„
80°	= 32	„

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich zu 0,548. Es besass also n^{8}_{D} = 1,46974. Sein spez. Gew. betrug 0,91535 bei 18°.

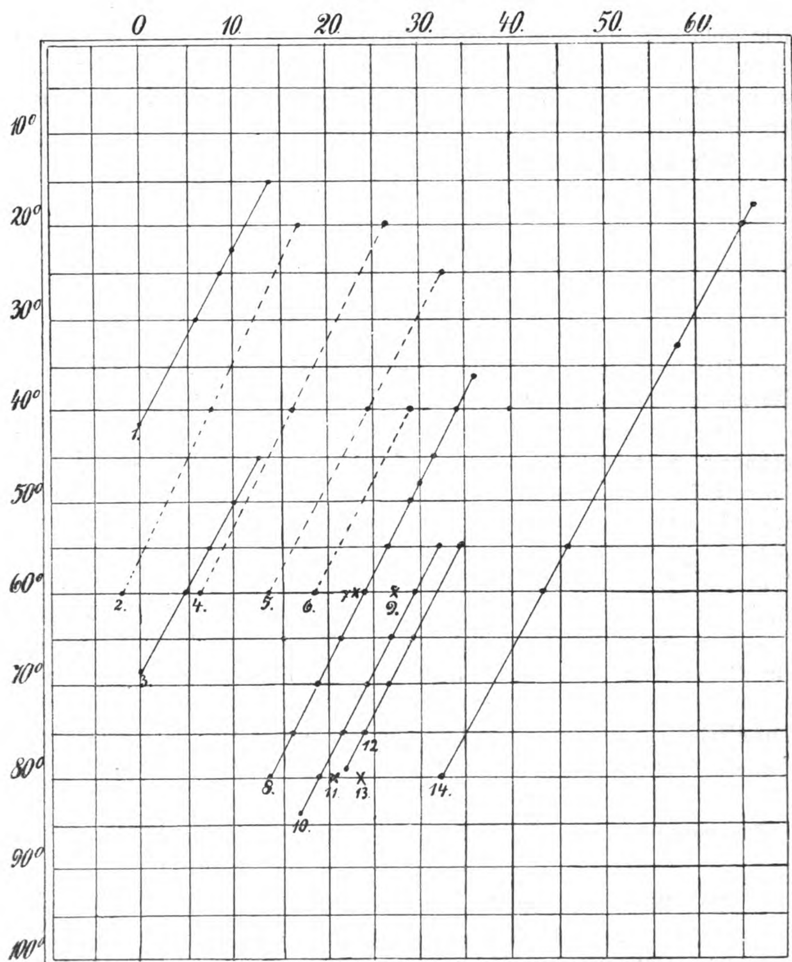
Daraus berechnet sich M_D = 453,6, während man nach der Berechnung mittelst der Zecchini'schen Atomrefraktionsdaten nur M_D = 447,21 erwarten sollte. Dem chemisch reinen Oleïn wird jedenfalls ein etwas geringeres Brechungsvermögen zukommen. Indessen gestatten die bisher erzielten Ergebnisse immerhin bereits die erwähnten Fragen nach dem Parallelismus zwischen Refraktion und Jodzahl bezüglich Reichert-Meissl'scher Zahl sowie zwischen dieser und dem Temperaturkoeffizienten zu diskutieren. Der Uebersicht halber stellen wir die von uns und von Scheij erhaltenen Daten in der folgenden Tabelle zusammen, in der die Vertikallinien die Skalenteile des Abbé'schen Butterrefraktometers, die Horizontallinien die zugehörigen Temperaturgrade bedeuten.

Zusammenhang zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl, Jodzahl und Refraktion.

Ein Blick auf die Tabelle I lehrt, dass die Triglyceride der niederen Fettsäuren, welche für das Butterfett besonders charakteristisch sind, kleinere Refraktometeranzeigen geben, als, bei gleicher Temperatur, die der höheren Fettsäuren, dass aber bei gleicher Temperatur und gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül die Glyceride ungesättigter Säuren grössere Refraktometeranzeigen besitzen, als die der gesättigten Säuren. Dass trotzdem eine Parallelität zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Refraktometerzahl nicht er-

wartet werden darf, wohl aber zwischen der Jodzahl und Refraktometerzahl stattfinden muss, das lehrt folgende Betrachtung, deren Richtigkeit leicht durch den Versuch erhärtet werden kann.

Tabelle I.



In dieser Tafel bedeuten:

1. Triacetin. P. u. v. V.
2. Tributyrin. Sch.
3. „ P. u. v. V.
4. Tricaproïn. Sch.
5. Tricaprylin. Sch.

6. Tricaprin. Sch.
7. Trilaurin. Sch.
8. „ P. u. v. V.
9. Trimyristin. Sch.
10. Tripalmitin. P. u. v. V.
11. „ Sch.
12. Tristearin. P. u. v. V.
13. „ Sch.
14. Trioleïn Merck. P. u. v. V.

Nehmen wir für Naturbutterfett 25,7 und 38 als die äussersten, unter normalen Verhältnissen für die Jodzahl beobachteten Werte an und berechnen wir diese Jodzahlen auf Prozente des Butterfettes an Trioleïn, so ergiebt sich ein Oleïngehalt, der zwischen 29,81 und 44,08% Trioleïn schwankt. Die Schwankungsgrenze beträgt also rund 15%. Setzen wir ferner als äusserste Grenzen, welche bei normalem Butterfett für die Reichert-Meissl'sche Zahl beobachtet sind, 19 und 34, so entspräche das, auf Tributyrin umgerechnet, 3,8—6,8% Butyrin im Butterfett, also eine Schwankung im Prozentgehalt von höchstens 3%. Thatsächlich wird die zur Beobachtung kommende Schwankung erheblich kleiner sein, weil neben dem Tributyrin noch andere Triglyceride flüchtiger Fettsäuren in wechselndem Verhältnis vorhanden sind. So fanden

	C. Koefoed[1]):	Browne[2]):
Caprinsäure	2 %	0,32 %
Caprylsäure	0,5 %	0,49 %
Capronsäure	2 %	2,09 %
Buttersäure	1,5 %	5,45 %.

Zur Aufklärung des Einflusses der Jodzahl und Reichert-Meissl'schen Zahl auf die Refraktion haben wir folgende Messungen ausgeführt:

1. Ein Gemisch gleicher Teile Palmitin und Stearin zeigte bei
   50° = 35,6 Refr.-Grade.
   60° = 30,5 „
   65° = 28,0 „
   69° = 26,0 „
   74° = 23,5 „
2. Palmitin 38,2%, Stearin 38,2%, Oleïn 23,6% zeigte bei
   45° = 41,5 Refr.-Grade.
   50° = 39 „
   60° = 34 „
   65° = 31 „
   70° = 28,5 „

1) Chem. Centralbl. 1891, **2**, 918.

2) J. of the Am. Chem. Soc. 1899, 822.

3. Palmitin 34,28, Stearin 34,28, Oleïn 31,43 % zeigte bei
50° = 40 Refr.-Grade.
55° = 37 „
60° = 34,5 „
65° = 32 „
70° = 29 „
75° = 26,5 „

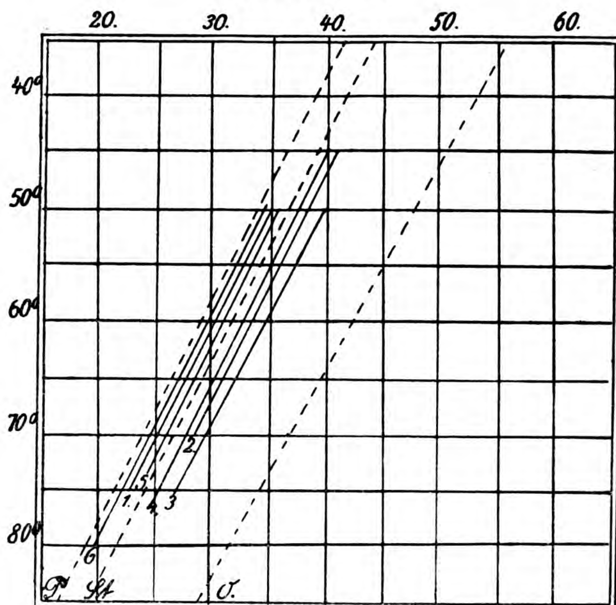
4. Palmitin 32,5, Stearin 32,5, Oleïn 29,77, Butyrin 5,23 zeigte bei
45° = 40,3 Refr.-Grade.
50° = 37,7 „
55° = 35 „
60° = 32,5 „
65° = 30 „
70° = 27,3 „
75° = 24,5 „

5. Palmitin 30,35, Stearin 30,35, Oleïn 27,82, Butyrin 11,48 zeigte bei
50° = 36,2 Refr.-Grade.
60° = 30,8 „
65° = 28 „
73° = 24 „

6. Palmitin 27,05, Stearin 27,05, Oleïn 24,82, Butyrin 21,08 zeigte bei
49° = 35 Refr.-Grade.
60° = 29 „
70° = 23,6 „
77° = 20 „

Diese Ergebnisse werden durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Tabelle II.



Die Versuche zeigen, dass, wenn man einem Gemisch gleicher Teile von Palmitin und Stearin 31,5 % Oleïn zusetzt, es eines Zusatzes von ungefähr 11,5 % Butyrin bedarf, um annähernd die ursprüngliche Refraktion des Palmitin-Stearin-Gemisches wiederherzustellen.

Es erhellt also ohne weiteres, dass wir mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeige beobachten müssen, dass aber durch das Ansteigen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refraktionsänderungen bewirkt werden können, dass diese durch die Aenderungen im Oleïngehalt verdeckt werden. In diesen beiden Punkten befinden sich also Theorie und Praxis in bester Uebereinstimmung.

Bei der Wahl der Verhältniszahlen für die vorstehenden Untersuchungen hatten wir uns von den bislang fast allgemein angenommenen Angaben über die Zusammensetzung des Butterfettes leiten lassen, wie sie z. B. Benedikt-Ulzer[1]) angeben. Wir waren überrascht, zu beobachten, dass unsere Mischungen, die der Zusammensetzung des Butterfettes entsprachen, aber auch die mit erheblich grösserem Butyringehalt einen Erstarrungspunkt aufwiesen, der beträchtlich über dem des Butterfettes lag. Nun verdanken wir Koefoed[2]) und kürzlich Browne[3]) die Mitteilung, dass die Zusammensetzung des Butterfettes eine wesentlich andere ist, als man bisher annahm. Der letztere fand an

Triglyceriden der Dioxystearinsäure . . .	1,04 %
Oelsäure	33,95 %
Stearinsäure	**1,91** %
Palmitinsäure	40,51 %
Myristinsäure	**10,44** %
Laurinsäure	2,73 %
Caprinsäure	0,34 %
Caprylsäure	0,53 %
Capronsäure	2,32 %
Buttersäure	6,23 %

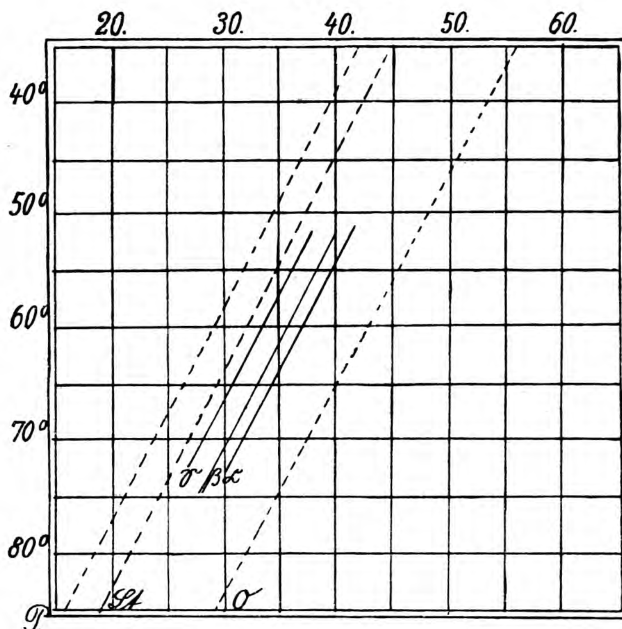
in einem Butterfett, dessen Naturreinheit zweifellos ist, während Koefoed sogar 20,13 % Myristinsäure als Triglycerid gefunden hat. Da es keine Schwierigkeiten machte, aus den unlöslichen Fettsäuren von 100 g Butterfett durch Destillation im Vakuum 7 g einer Fraktion zu gewinnen, welche die Refraktion der Myristinsäure zeigte, wiederholten wir die obigen Versuche in der Weise, dass wir das Mischungsverhältnis der Hauptbestandteile des Butterfettes etwa in dem von Browne angegebenen Verhältnis wählten. Der Versuch hatte folgendes Ergebnis:

1) Analyse der Fette u. Wachsarten, 3. Aufl., 546.
2) a. a. O.
3) a. a. O. 823.

	Prozentgehalt an					
	Palmitin:	Oleïn:	Myristin:	Butyrin:	Temperatur:	Refr.-Grade:
α	55,05	44,95	—	—	65°	34
					62°	36
β	48,74	39,78	11,48	—	62,5°	34,6
γ	44,99	36,72	10,59	7,70	62,5°	32
					55°	36.

In graphischer Darstellung liefern diese Beobachtungen die

Tabelle III.



Auch bei diesen Versuchen fanden wir den Erstarrungspunkt erheblich höher, als bei Butterfett. Bezüglich eines Erklärungsversuches für diese Erscheinung verweisen wir auf die Schlusssätze der Einleitung.

Der Temperaturkoeffizient und die Reichert-Meissl'sche Zahl.

Dass das Brechungsvermögen von der Temperatur abhängig ist, ist lange bekannt. Den Einfluss der Temperatur auf die Ablenkung für die verschiedenen Fette bei der Untersuchung im Zeiss'schen Butterrefraktometer hat wohl zuerst Mansfeld[1]) festgestellt. Dass man den Temperaturkoeffizienten nicht durch einfaches Abkühlenlassen

[1]) Forschungsber. 1894, 68.

des Refraktometers Grad für Grad feststellen kann, namentlich nicht bei höheren Temperaturen, lehrt ein Blick auf Mansfeld's Originalangaben, bei denen Differenzen von 0,25—1 Skalenteil für 1° C. bei demselben Butterfett vorkommen. Das Thermometer giebt da eben die Temperatur des Kühlwassers, aber nicht die des untersuchten Fettes an. Mansfeld bestimmt daher ganz richtig den mittleren Temperaturkoeffizienten, den er für Butterfett zu 0,53, für Margarine zu 0,52, Schweinefett 0,57, Rindstalg 0,55, Kakaofett 0,5, Olivenöl 0,75, Sesamöl 0,88, und für Cottonöl zu 0,58 angiebt. Auf den Druckfehler beim Olivenöl weist schon Halenke[1]) hin, aber auch die Angabe beim Sesamöl muss offenbar in 0,58 verbessert werden. Man kann mit dem Butterrefraktometer nur dann richtig arbeiten, wenn man das den Apparat durchströmende Wasser auf konstanter Temperatur hält und die Refraktometergrade erst dann abliest, wenn man konstant bleibende Ablenkung beobachtet. Aus der Nichtbeachtung dieser Regel erklären wir uns die abweichenden Ergebnisse, über welche Beckurts und Heiler[2]) berichten. Während diese Forscher den Parallelismus zwischen Jodzahl und Refraktion bestätigen, beobachteten sie keinen solchen zwischen Refraktion und Reichert Meissl'scher Zahl. Wohl aber glauben sie einen Parallelismus zwischen dieser und dem Temperaturkoeffizienten nachgewiesen zu haben. Der Temperaturkoeffizient beträgt nach ihnen für Butter 0,54—0,58, bei fetten Oelen fanden sie zum Teil noch grössere Differenzen, die beispielsweise beim Sesamöl 0,7 Skalenteile für 1° betrugen.

Die Temperaturkoeffizienten für die bisher untersuchten Triglyceride stimmen, wie Tafel I zeigt, nahezu überein. Man konnte daraus wohl schliessen, dass auch die Fette, die wesentlich aus den bisher untersuchten Glyceriden bestehen, nahezu übereinstimmende Temperaturkoeffizienten besitzen müssten. Unsere Gemische aus Palmitin-Stearin-Oleïn mit wechselnden Mengen (etwa 5, 11 und 21%) Butyrin hätten aber einen Zusammenhang zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl und Temperaturkoeffizienten evident machen müssen, da sie Butterfetten mit den Reichert-Meissl'schen Zahlen 26, 57 und 105 entsprachen. Statt dessen zeigten die Mischungen 4, 5 und 6 (auf Tafel II) Temperaturkoeffizienten von 0,526; 0,530; 0,535.

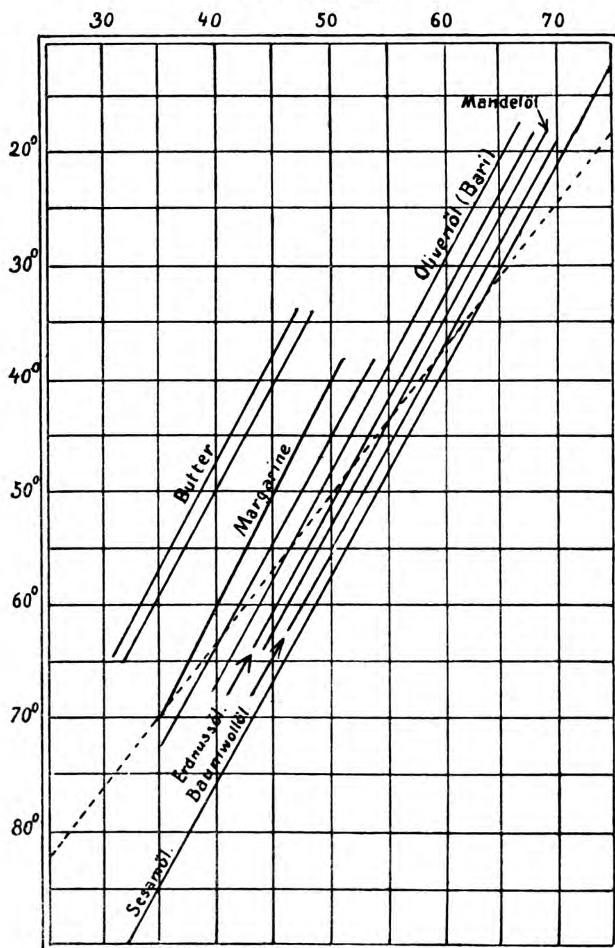
Aber auch bei Naturbutter fanden wir keine Parallelität; wir bestimmten z. B.

	R. M. Z.:	Temperaturkoeffizient:
1.	30,68	0,515.
2.	20,45	0,521.
3.	24,0	0,524.

[1]) Ebenda, 469.
[2]) Dieses Archiv **233**, 425 ff.

Im Mittel einer Anzahl von Butterproben fanden wir den Temperaturkoeffizienten = 0,516, für Margarine 0,526, für Erdnuss-Oel 0,546, für ein Bari-Olivenöl 0,547, für Mandelöl 0,549, für Baumwollöl 0,569 und für Sesamöl 0,571. Auf der folgenden Tafel sind für diese Fette und Oele die von uns beobachteten Refraktionskurven eingetragen; die punktierte Linie würde die Sesamölkurve sein, wenn das Sesamöl thatsächlich den Temperaturkoeffizienten 0,7 besässe.

Tabelle IV.



Hinsichtlich der Verwendbarkeit des Refraktometers zur Vorprüfung von Butter und Margarine haben unsere Untersuchungen nichts

ergeben, was diese Anwendung als irrationell erkennen liesse. Darüber hat ja aber die Praxis selbst zu entscheiden. Jedenfalls dürften einstweilen noch nicht viele praktische Nahrungsmittelchemiker bereit sein, dem Butterrefraktometer einen Ehrenplatz in den bekannten Glasschränken[1]) anzuweisen, die zur Aufnahme der apparatlichen Kuriositäten bestimmt sind.

Bonn, im März 1900.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber die Natur der Klunge'schen Aloë-Reaktionen und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Cyanverbindungen.

Von Ed. Schaer.

(Zweite Mitteilung.)

(Eingegangen den 6. IV. 1900.)

Im Anschlusse an die im letzten Artikel (d. Ztschr. 1900, Heft I.) dargelegten Beobachtungen sollen im folgenden weitere Erfahrungen über Entstehungsweise und chemisches Verhalten, sowie physikalische Eigenschaften des „Aloinrotes“ (d. h. des bei zwei der Klunge'schen Reaktionen auftretenden Oxydationsproduktes des Barbaloins) mitgeteilt werden. Es geschieht dies im wesentlichen nur insoweit, als gewisse Analogien mit dem Verhalten des Guajakharzes, bezw. der Guajakonsäure, zu Kupferoxydsalzen und anderen oxydierenden Stoffen vorliegen; die durchgreifendere Untersuchung der Zusammensetzung und der Konstitution jenes rotgefärbten Sauerstoff-Additionsproduktes, des Aloinrotes, soll selbstverständlich den Fachgenossen des Berner pharmazeut. Instituts vorbehalten oder überlassen bleiben, welche bereits das Studium der verschiedenen Aloine und ihrer Beziehungen zu den Dioxyanthrachinonen etc. an die Hand genommen haben.

Von vornherein soll hier bemerkt werden, dass ich das bei mehreren Klunge'schen Reaktionen auftretende, unter analogen Um-

---

1) Forschungsber. 1894, 467.

ständen wie das „Guajakblau" entstehende „Aloinrot" bis jetzt nur ein einziges Mal in fassbarer Form aus einer wässerigen Barbaloinlösung erhalten konnte; es schied sich dasselbe aus einer einprozentigen, wenig Alkohol enthaltenden Aloinlösung als amorpher, purpurroter — karminroter Niederschlag ab, als dieselbe mit ihrem halben Volum einprozentiger Kupfersulfatlösung und einer essigsauren Cyankaliumlösung in der Kälte versetzt wurde. Mit dem durch Filtration getrennten roten Produkte konnten eine Anzahl physikalisch-chemischer Eigenschaften konstatiert werden. Ungeachtet zahlreicher Wiederholungen der Reaktion unter scheinbar genau übereinstimmenden Bedingungen ist die nochmalige Abscheidung des Aloinrotes bis jetzt nicht wieder gelungen, so dass ich in vielen Fällen nur das Verhalten des in den wässrigen, eventuell auch alkoholischen Lösungen gebildeten, aber gelöst bleibenden intensiv bläulich-roten Reaktionsproduktes zu beobachten vermochte. Aus den nachstehenden Bemerkungen wird sich ergeben, dass das nach obiger Angabe abgeschiedene Aloinrot, in gewissen Lösungsmitteln gelöst, eine unerwartete Haltbarkeit, selbst im Lichte aufweist, während umgekehrt die bei den Klungeschen Reaktionen entstehenden bläulich-rot gefärbten alkoholisch-wässrigen Aloinlösungen in ihrer an und für sich so charakteristischen Färbung meist nur wenig lange stabil bleiben, sondern sich trüben und allmählich ein meist hellgelb gefärbtes Sediment fallen lassen, welches noch nicht in abschliessender Weise untersucht ist, vielleicht aber ein Gemisch von noch unverändertem Aloin und einem Umwandlungsprodukte darstellt.

Die seit der letzten Mitteilung gemachten weitern Beobachtungen über die Rötung von Aloinlösungen und das Verhalten des entstehenden violettroten Farbstoffs mögen behufs besserer Uebersicht in der Reihenfolge angeführt werden, dass zunächst von den durch Kupferoxydsalze in Gegenwart von Cyanverbindungen oder Haloidsalzen bewirkten Rötungen, sodann von der Rötung der Aloinlösungen durch anderweitige Oxydationsmittel und endlich von den Reaktionserscheinungen des Aloinrotes, mithin von seinem Charakter als oxydierende Substanz die Rede ist.

Was zunächst die Rötung der Aloinlösungen (— es sind stets nur Lösungen des Barbaloins verstanden —) durch Kupfersalze unter Mitwirkung der Cyanverbindungen betrifft, so lässt sich diese Reaktion als eine sehr empfindliche Reaktion sowohl auf Kupfer, wie auch auf gewisse Cyanverbindungen, insbesondere auf Cyanwasserstoff und Sulfocyanwasserstoff betrachten, wenn auch die Empfindlichkeit nicht in allen Fällen eine so weitgehende zu sein scheint, wie bei der Guajak-Kupfer-Reaktion mit Blausäure. Ja, es ist bemerkenswert,

dass das Auftreten der violettroten Farbe meist schöner und mit reinerem Farbtone bei Anwendung sehr schwacher Kupferlösungen ($^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ Kupfersulfat) beobachtet wird, als wenn die Aloinlösung vor dem Zusatze der Cyanverbindung mit stärkeren Lösungen, wie z. B. 1—5 prozentiger Kupfersulfatlösung versetzt worden ist. Die Empfindlichkeit der Reaktion erhellt, um nur ein Beispiel zu nennen, daraus, dass die vorgelegte kupfersalzhaltige Aloinlösung schon durch die sehr kleinen Mengen von Cyanwasserstoff verändert bezw. gerötet wird, welche sich in einer Retorte im Laufe weniger Stunden aus einer geringen Quantität verdünnter Cyankaliumlösung ohne Säurezusatz in der Kälte entwickeln, während selbstverständlich die Rötung viel rascher und ausgiebiger eintritt, wenn nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure die Destillation im Wasserbade vorgenommen wird. Bei letzterem Modus lässt sich besonders deutlich eine Zonenreaktion erhalten, da sich beim Uebergehen der Blausäure-Dämpfe zuerst die obersten Schichten der schwach kupferhaltigen, safrangelben Aloinlösung intensiv violettrot bis amethystrot färben.

Es kann somit nicht bezweifelt werden, dass sich die Aloin-Kupfer-Reaktion in ganz analoger Weise zum Nachweise kleiner Kupfermengen, sowie kleiner Mengen von Cyanwasserstoff (und andern noch zu erwähnenden flüchtigen und nicht flüchtigen Cyanverbindungen) verwenden lässt, wie die Guajak-Kupfer-Reaktion, bei welcher ebenfalls[1]) die Destillation selbst einer sehr schwach blausäurehaltigen Lösung unter Vorlage einer ganz kleine Menge Kupfersalz führenden Guajakharzlösung sehr auffallende Zonenreaktionen (hier natürlich mit blauer Farbe) ergiebt. Die Analogie mit der Guajak-Kupfer-Reaktion, welche in der betreffenden Form häufig als Vorprüfung auf Blausäure verwendet wird, zeigt sich u. a. auch darin, dass Filtrierpapierstreifen, welche mit kupferhaltiger Aloinlösung (z. B. aus gleichen Teilen einprozentiger Lösungen gemischt) benetzt sind, sich sehr bald intensiv amethystrot färben, wenn sie in ein Gefäss gebracht werden, welches etwas dampfförmigen Cyanwasserstoff oder andere, noch zu nennende flüchtige Cyanverbindungen (oder z. B. Tabakrauch) enthält.[2])

---

[1]) Siehe d. Aufsatz in Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem. 1874, I.

[2]) Es verdient vielleicht Erwähnung, dass der unlängst von J. Rutherford Hill (Pharm. Journ. 1900, p. 417) beobachtete relativ hohe Kupfergehalt der Strychnossamen, die offenbar eine weingeistlösliche Kupferverbindung enthalten, sich deutlich dadurch verrät, dass der alkoholische Auszug nach Auflösung von etwas Aloin und Zusatz von wenig Blausäure nach 1—2 Stunden intensive Aloinrotfärbung annimmt. Es sollen hierüber später weitere Mitteilungen folgen.

Es war von vornherein zu erwarten, dass, wie bei den Guajak-Kupfer-Reaktionen so auch hier neben Kupfersulfat auch andere lösliche Cuprisalze mit anorganischen und organischen Säuren Oxydationswirkungen zeigen würden, was in der That zahlreiche Versuche mit verschiedenen Kupferoxydsalzen, unter welchen beispielsweise Kupferchlorid, -Nitrat, -Acetat, -Formiat und -Tartrat genannt werden mögen, bestätigten. Diese verschiedenen Kupfersalze, welche auch in konzentrierteren Lösungen für sich allein in der Kälte kein Aloinrot bilden, sondern nur die bekannte Grünlich-gelbe Verstärkung der Färbung der Aloinlösung bedingen, erzeugen in der hellgelben Aloinlösung sowohl nach Zusatz von Blausäure, als von Rhodansalzen oder von Haloidsalzen Rotfärbung, wobei nach bisherigen Erfahrungen, ähnlich wie bei der Guajakkupferreaktion die Cuprisalze mit schwächeren z. B. flüchtigen Säuren in stärkeren Verdünnungen intensiver zu wirken scheinen, als unter sonst gleichen Bedingungen die Kupfersalze mit starken Säuren. Allein auch unlösliche Cuprisalze, auch das Hydrat und selbst das schwarze Kupferoxyd vermögen in Gegenwart von etwas Cyanwasserstoff beim Schütteln mit alkoholischen, langsamer mit wässerigen Aloinlösungen die kirschrote Färbung des Aloinrotes hervorzurufen, wie sie unter gleichen Umständen auch die Guajakharzlösung bläuen.

Die bis jetzt beschriebene Veränderung, welche die Aloinlösung durch Kupfersalze mit Cyanverbindungen oder mit Haloidsalzen unter Bildung eines intensiv bläulich-roten Körpers erleidet, lässt sich u. a. auch durch besonders auffällige Zonenreaktionen illustrieren, die sich bequem unter Anwendung der relativ haltbaren Lösungen von Aloin in starker (70—80 prozentiger) Chloralhydratlösung anstellen lassen. Wenn eine solche z. B. $^1/_{500}$—$^1/_{100}$ Aloin enthaltende Lösung zunächst mit einer kleinen Menge Cyanwasserstoff versetzt und sodann mit einer verdünnten, höchstens $^1/_5$—$^1/_2$ Prozent Kupfersulfat oder Kupferacetat führenden Kupferlösung überschichtet wird, so bildet sich sehr bald an der Kontaktstelle die schön kirsch- bis himbeerrote Zone, die um so schöner eintritt und um so länger anhält, als die Chloralhydratlösung des „Aloinrots“ sich durch starke Färbung und besondere Haltbarkeit auszeichnet. Ebenso charkteristische, ja zum Teil noch auffälligere Zonenreaktionen erhält man, wenn die Blausäure durch Lösungen von Rhodansalzen (wie Rhodankalium oder -Ammonium) oder von Ferrocyansalzen ersetzt wird, und selbstverständlich lassen sich die genannten Reaktionen auch so umkehren, dass die Chloral-Aloinlösung mit wenig Kupfersalz versetzt und sodann die Lösung der Cyanverbindung sorgfältig aufgeschichtet wird.

Nachdem das Verhalten von Kupfersalzlösungen unter Mitwirkung der Blausäure bzw. der Cyanide, sowie der Rhodanide und Ferrocyanide

festgestellt war, musste es, wiederum im Hinblick auf die Guajakkupfer-Reaktion, von Interesse sein, zu erfahren, ob die verschiedenen Gruppen organischer Cyanverbindungen, welche die Bläuung einer schwach kupferhaltigen Guajaklösung veranlassen[1]), sich auch gegenüber der kupfersalzhaltigen Aloinlösung aktiv verhalten, d. h. zur Bildung von Aloinrot Anlass geben. Und es soll schon hier bemerkt werden, dass in der That auch bezüglich dieses Punktes die Analogie bei den beiden Reaktionen eine weitgehende ist, namentlich was die geringere oder grössere Intensität der Wirkung sowie den langsameren oder rascheren Verlauf der Reaktion betrifft.

Während, wie aus meinen früheren Beobachtungen (l. c.) hervorgeht, die Iso-Cyanide der Alkoholradikale oder die sog. Carbylamine die kupferhaltige Guajaktinktur unverändert lassen, veranlassen dagegen die normalen Cyanide oder Nitrile die Bläuung derselben und ebenso verhalten sich die von mir verwendeten beiden Cyanide Cyanmethyl und Cyanäthyl gegenüber der kupferhaltigen Aloinlösung, d. h. sie bewirken die rasche Rötung der wässerigen und noch rascher diejenige der weingeistigen Lösung. Ebenso leicht und auffällig treten auch die oben erwähnten Zonenreaktionen ein, wenn eine Aloin-Chloralhydratlösung verwendet wird, und endlich mag erwähnt werden, dass die Rötung eines mit kupferhaltiger Aloinlösung getränkten Papierstreifens in einem wenige Tropfen Cyanmethyl oder Cyanäthyl enthaltenden Gefässe ebenso vor sich geht, wie in einem blausäurehaltigen Luftraum die Rötung eines gleichen Streifens oder die Bläuung eines kupferhaltigen Guajakharzpapiers erfolgt, wie denn die letztere Reaktion ebenso gut auch in einer Cyanmethyl enthaltenden Atmosphäre beobachtet wird.[2])

Da, wie früher von mir gezeigt wurde, auch die organischen Sulfocyanide und zwar sowohl diejenigen der normalen Reihe der Rhodanide als auch diejenigen der Senfölreihe, die kupfersalzhaltige Guajakharzlösung, wenn auch weniger rasch und intensiv, als die organischen Cyanide, zu bläuen vermögen, so war zu erwarten, dass dieselben auch der kupfersalzhaltigen Aloinlösung gegenüber sich analog verhalten, d. h. das Auftreten des kirschrot gefärbten Oxydationsproduktes (oder richtiger des an Guajakblau erinnernden Sauerstoff-Additionsproduktes) veranlassen würden. In der That wird die kupfersalzhaltige alkoholische Aloinlösung sowohl durch normales Sulfocyanäthyl, als durch sämtliche mir zur Verfügung stehende Senföle langsam

---

[1]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S. 730 und 1870, S. 21.

[2]) Es verdient besonders erwähnt zu werden, dass das von Thiele und Meisenheimer (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 675) dargestellte Dicyanhydrochinon, welches mir Herr Prof. Dr. Thiele in München gütigst zur Verfügung stellte, die Rötung kupfersalzhaltiger Aloinlösung nicht bewirkt.

aber schliesslich intensiv gerötet, während die wässerigen Lösungen unter sonst gleichen Umständen nur sehr langsam und in weniger auffälligem Grade verändert werden, was sich zum Teil schon aus der Schwerlöslichkeit der Senföle in wässerigen Flüssigkeiten erklärt. Die den Versuchen unterworfenen Senföle, welche ich teils der Gefälligkeit meines hiesigen Herrn Kollegen Prof. Dr. Fittig, teils der Güte des Herrn Dr. Gadamer in Marburg verdankte, waren:

1. Methylsenföl, 2. natürliches Isobutylsenföl (aus Cochlearia), 3. synthet. Isobutylsenföl, 4. natürliches Allylsenföl (aus Brassica nigra), 5. künstliches Allylsenföl, 6. Phenylsenföl, 7. Benzylsenföl (das Oel von Lepidium und Tropaeolum).

In allen Fällen wurden ungefähr 10%ige weingeistige Lösungen der Senföle mit den alkoholischen bezw. wässerigen Aloinlösungen, welche jeweilen 1—2 pro Mille Kupfersalz enthielten, versetzt. Es lassen sich jedoch die Reaktionen auch noch bei viel schwächerer Konzentration der wirksamen Stoffe beobachten, wie u. a. daraus hervorgeht, dass die kupferhaltige Aloinlösung schon durch Zusatz kleinerer Mengen von „Spiritus Cochleariae“ oder des offizinellen Senfgeistes nach kurzer Zeit violettrote Farbe annimmt. Etwas langsamer, immerhin in sehr deutlicher Weise im Verlauf von 1—2 Stunden, erfolgt die Rötung eines mit kupfersalzhaltiger Aloinlösung benetzten Streifens in einem Gefässe, welches Dämpfe des einen oder anderen der genannten Senföle enthält.

Schon oben wurde erwähnt, dass der in diesen Mitteilungen als „Aloinrot“ bezeichnete aus Aloin unter Sauerstoffaddition entstehende Körper bei einem der Versuche als amorpher karminroter Niederschlag sogleich nach erfolgter Mischung ausgeschieden wurde. Mit dieser zuvor durch Auswaschen mit alkoholhaltigem Wasser von den nebenbei in der rotgefärbten Lösung befindlichen Stoffen befreiten Substanz konnten mehrere Beobachtungen angestellt werden, die über das physikalisch-chemische Verhalten des „Aloinrotes“ einigen Aufschluss geben, wenn auch später manche weitere Eigenschaften, wie z. B. das spektroskopische Verhalten mittelst eines noch reiner darzustellenden Produktes zu eruieren sein werden. Die betreffende purpurrot bis karminrot gefärbte Verbindung, welche sich bei sorgfältiger Behandlung im Exsiccator (mit Chlorcalcium oder Aetzkalk) anscheinend ohne Veränderung trocknen liess, ist in dem Zustande, in welchem sie in dem besagten Fall zur Abscheidung gelangte, in Wasser nur schwer löslich, vermag aber offenbar bei Anstellung der Klunge'schen Cyan- oder der Haloid-Reaktion bei Gegenwart anderer Substanzen in der Regel in Lösung zu bleiben, eine Erscheinung, die ja sehr häufig bei

schwerlöslichen oder unlöslichen Stoffen beobachtet wird. Das Aloinrot ist im weitern so gut wie unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther und wird demnach nach Ausführung der Klunge'schen Reaktionen selbst den tiefviolettrot gefärbten Lösungen durch die eben genannten Flüssigkeiten nicht entzogen. Ziemlich leicht löslich ist die Substanz jedoch in starkem Alkohol, in wässerigem Ammoniak und ganz besonders in einer 65—80%igen wässerigen Chloralhydratlösung, deren merkwürdiges Lösungsvermögen für die heterogensten chemischen Stoffe unlängst durch R. Mauch[1]) einlässlich dargelegt worden ist. In den drei letztgenannten Lösungsmitteln, namentlich in der Chloralhydratlösung zeigt die Substanz eine im durchfallenden Lichte intensiv und rein himbeerkarminrote Farbe, die bei Bewegung der Lösung besonders im auffallenden Licht auf den Gefässwänden stark ins Violette zieht und an den Farbton der Fuchsinlösungen erinnert. Da dieselben Farbtöne, wenn auch aus naheliegenden Gründen weniger rein, auch bei den Klunge'schen Reaktionen mit Cyanwasserstoff oder mit Haloidsalzen, sowie bei allen von mir weiter beschriebenen Modifikationen jener Reaktionen auftreten, so darf wohl kaum bezweifelt werden, dass dieses beispielsweise in Chloralhydrat mit so schöner und reiner, an Anilinfarbstoffe erinnernder Färbung lösliche Oxydationsprodukt das färbende Prinzip in allen jenen Reaktionsgemischen darstellt.

Es mag im weiteren bemerkt werden, dass die beschriebene, bis jetzt in der erwähnten Art nur einmal erhaltene Substanz in ihren Lösungen, besonders in der Chloralhydratlösung sich durch auffallende Haltbarkeit, selbst im diffusen Tageslicht auszeichnete, während die bei den Klunge'schen Reaktionen erhaltenen roten Flüssigkeiten, wie oben bemerkt, beim Stehen nach relativ kurzer Zeit sich unter Trübung und Sedimentierung verfärben. Bei diesem Anlasse verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass die unter Anwendung von Kupfersalz und Haloidsalz erhaltenen Aloinrotlösungen merklich haltbarer zu sein scheinen, als diejenigen, bei welchen Cyanverbindungen verwendet werden. Die alkoholische Aloinrotlösung wurde durch verdünnte Säuren nicht, durch verdünnte Alkalien nur allmählich unter gelbbrauner Verfärbung verändert, während die roten Klunge'schen Reaktionsgemische z. B. durch verdünnte Kalilauge oder Ammoniak sogleich unter Verschwinden der karmoisinroten Farbe sich in grünbraun verändern, was kaum auffallen kann, da selbstverständlich jene Flüssigkeiten stets noch unverändertes Aloin, sowie Kupfersalz und andere Substanzen enthalten.

---

[1]) Ueber physikal.-chem. Eigenschaften des Chloralhydrates und deren Verwertung in pharm.-chem. Richtung. Inaug.-Dissert., Strassburg 1898.

Um nun zu den Rotfärbungen von Aloinlösungen überzugehen, welche teils auf dem Wege der spontanen Oxydation, teils durch Einwirkung anderweitiger Oxydationsmittel als der Kupfersalze (in Verbindung mit „aktivierenden“ Substanzen) herbeigeführt werden, so ist zunächst an die schon durch frühere Beobachter erwähnte Thatsache zu erinnern, dass Aloinlösungen die Tendenz zeigen, beim Stehen an der Luft nachzudunkeln bezw. allmählich gelbbraune Färbung anzunehmen, welche Erscheinung auf spontane Oxydation zurückgeführt werden muss. Wird dieselbe sorgfältig verfolgt, so zeigt es sich, dass namentlich verdünntere, wässerige Aloinlösungen und in geringerem Grade auch weingeistige Lösungen je nach dem Konzentrationsgrade und den Bedingungen des Luftzutrittes schon in der Kälte bald rascher, bald langsamer jenen dem Aloinrot eigentümlichen karmoisinroten Ton, wenn auch in abgeschwächtem Maſse, annehmen, um später, unter Verschwinden dieser Färbung mehr und mehr braungelb zu werden. Das Auftreten jener roten Färbung erfolgt jedoch merklich schneller, wenn die Aloinlösungen unter Luftzutritt einige Zeit im Wasserbade erwärmt werden. Wenn dabei die Veränderung der ursprünglich gelben Färbung in kürzeren Zwischenräumen beobachtet wird, so sieht man in einem gewissen, oft bald vorübergehenden Stadium den charakteristischen bläulich-roten Farbton auftreten, der den Lösungen des „Aloinrotes“ eigen ist, und es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, dass bei dieser spontanen, schon bei gewöhnlicher Temperatur und rascher bei Erwärmung vor sich gehenden spontanen Oxydation dasselbe Sauerstoff-Additionsprodukt gebildet wird, wie bei der Behandlung der Aloinlösung, z. B. mit Kupfersalz und Blausäure. Die Fähigkeit der Aloinlösungen, schon in der Kälte nach einiger Zeit infolge spontaner Oxydation etwas Aloinrot zu bilden, erinnert an ein analoges Verhalten des Guajakharzes bezw. seines wirksamen Bestandteils, welches im Zustande feiner Verteilung, z. B. mit Wasser emulgiert oder auf der Fläche eines Filters verbreitet, an den Stellen stärksten Luftzutritts sich nach und nach blau färbt, weil dem Harze (und wohl auch dem Aloin?) in einem gewissen Grade die Fähigkeit spontaner Aktivierung des Sauerstoffs zukommt.

Noch rascher erfolgt in der Wärme eine Veränderung bezw. Oxydation der Aloinlösung, wenn dieselbe in kupfersalzhaltigem Zustande (z. B. 10 bis 20 ccm mit einigen Tropfen $^1/_{100}$-Kupfersulfatlösung oder etwas mehr $^1/_{1000}$ Lösung versetzt) ins Wasserbad gebracht werden. Die in der Kälte gelb bleibenden Lösungen nehmen dann sehr bald die bezeichnende kirschrote Färbung an. Auch hier ist eine Analogie mit dem Verhalten von Kupfersalzen zu Lösungen des Guajakharzes nicht zu verkennen, welch letztere, wie ich s. Z. nachgewiesen habe, durch ver-

schiedene Kupfersalzlösungen, welche in der Kälte ohne Wirkung bleiben, bei Erwärmung auf Digestionstemperatur — gewisse Konzentrationsminima vorausgesetzt — deutlichst gebläut werden, während andererseits äusserst verdünnte Kupferlösungen, welche die Guajaktinktur weder bei gewöhnlicher noch höherer Temperatur verändern, nach Zusatz kleiner Blausäuremengen oder anderer Cyanverbindungen noch starke Bläuung hervorrufen können.

In welcher Weise aber auch die Rötung der Aloinlösung bewirkt worden sein mag, so ist die charakteristische bläulichrote Färbung in der Wärme nicht beständig, sondern geht im Wasserbade sehr bald — und zwar unvergleichlich rascher als bei gewöhnlicher Temperatur — unter Trübung der Lösung in dunkle Gelbfärbung über, wohl ein Zeichen dafür, dass aus der als Aloinrot bezeichneten relativ lockeren Aloin-Sauerstoffverbindung spontan — rascher in der Wärme, langsamer in der Kälte — stabilere Oxydationsprodukte, vielleicht auch Spaltungsprodukte des Aloins entstehen?[1]) An die obigen Angaben über spontane Rotfärbungen der Aloinlösungen mögen sich einige Bemerkungen über das Verhalten zu ozonisiertem bezw. aktiviertem Sauerstoff anschliessen. Aus mir nicht bekannten Gründen vermag die durch Kontakt mit feuchtem Phosphor ozonhaltig gewordene Luft Aloinlösung nicht zu röten, während dieselbe, etwas kupferhaltig gemachte Lösung in Berührung mit blausäurehaltiger Luft rasch gerötet wird. Und ebenso wenig trat die Rötung ein, wenn alkoholhaltige wässerige Aloinlösung mit gewissen ätherischen Oelen, insbesondere Bittermandelöl, versetzt und dieses Gemenge unter Schütteln mit stark belichteter atm. Luft, selbst längere Zeit hindurch in Kontakt gebracht wurde, obwohl bekanntlich unter solchen Umständen ziemlich starke Ozonisierung des Luftsauerstoffes einzutreten pflegt. Dieses negative Verhalten dürfte vielleicht, falls nicht sonstige ungünstige Versuchsbedingungen im Spiel sind, darauf zurückzuführen sein, dass die verwendeten Oele, namentlich das Benzaldehyd stark reduzierende Wirkung auf das allfällig gebildete Aloinrot ausüben.

---

[1]) Erscheinungen spontaner Oxydation, welche allerdings nicht mit Bildung des Aloinrotes verbunden sind, lassen sich auch beim Stehen alkalisch gemachter Aloinlösungen an der Luft beobachten. Wie bereits G. Pedersen in seiner Arbeit über Aloë (Inaug.-Dissert., Bern 1898; Arch. d. Pharm. 1898, S. 206) erwähnt hat, nehmen die gelben Aloinlösungen bei Ammoniakzusatz zunächst gelbbraune Farbe an, und nach kurzer Zeit entwickelt sich stark grüne Fluorescenz. Diese Fluorescenz nimmt, wie ich beobachten konnte, beim Stehen einer solchen Lösung in einem zylindrischen, engeren Gefässe langsam von oben nach unten ab, indem die Flüssigkeit sich unter allmählichem Verschwinden jener optischen Eigenschaft mehr und mehr tief braunrot färbt.

Dagegen lässt sich in auffallender Weise eine relativ sehr rasche und starke Rötung der Aloinlösung beobachten, wenn dieselbe in geräumigem Gefässe mit etwas reinem metallischem Quecksilber geschüttelt wird. Bekanntlich findet hierbei, wie s. Z. Schönbein bei analogen Versuchen mit Guajakharzlösung gezeigt hat, eine Aktivierung des Sauerstoffs statt, infolge deren in dem einen Fall eine gewisse Menge Guajakblau, in dem anderen Aloinrot gebildet wird. Aehnlich, wie das gewöhnliche Quecksilber wirkt auch das in neuerer Zeit dargestellte lösliche kolloidale Quecksilber („Hyrgol"), welches jedoch insofern zu solchen Versuchen sich weniger eignet, als die sehr dunkle Farbe des Präparates die Färbung des Aloinrotes verdeckt. In sehr auffälliger Weise erfolgt die spontane Oxydation der Aloinlösung unter Aloinrotbildung, wenn dieselbe in einem geräumigen Gefässe nach Zusatz von wenigen Tropfen der auf elektrischem Wege bereiteten kolloidalen Platinlösung (nach Dr. G. Bredig in Leipzig, dem ich diese Lösung verdanke; vergl. dessen Untersuchungen in Ztschr. f. physik. Chem. 1899) kurze Zeit mit Luft geschüttelt wird. Kleine Blausäuremengen hemmen merkwürdigerweise die aktivierende Wirkung des feinverteilten Platins.

Neben den in der ersten Mitteilung genannten Oxydationsmitteln oder wie solche wirkenden Verbindungen, welche in Aloinlösung das Aloinrot entstehen lassen, ist in erster Linie das Jod zu nennen, während gegen Erwarten das Chlor sich negativ verhält und ebenso auch das Brom, welches, wie längst bekannt, auch noch in verdünnten Aloë- bezw. Aloinlösungen starke Trübungen hervorruft. Auch die Chromsäure bewirkt nur langsame und relativ schwache Rötung, während dagegen die salpetrige Säure, bezw. Nitrite in essigsaurer Lösung, rasche Rötung herbeiführt. Von oxydierend wirkenden Salzen sind namentlich hervorzuheben die löslichen Permanganate, Ferricyanide und Nitroprusside, welche sämtlich die Aloinlösung unter Bildung von Aloinrot rasch verändern; bei Einwirkung der Permanganate verschwindet die rote Farbe relativ rasch, vermutlich infolge einer „Ueberoxydation", während bei Ferricyankalium und Nitroprussidnatrium die Rötung der Aloinlösung noch rascher und energischer in Kombination mit kleinen Mengen Kupfersalz (s. I. Mitteilung) erfolgt.

Was die Hypochlorite betrifft, welche die Mehrzahl der Ozonreaktionen in auffälliger Weise zeigen, so verhalten sich dieselben der Aloinlösung gegenüber sowohl in alkalischer, als neutraler und saurer Lösung indifferent und zeigen somit Analogie mit der wässrigen Chlorlösung. Ebenso zeigen verschiedene oxydierende Salze der Schwermetalle wie z. B. Mercurinitrat keine rötende Wirkung, während Silbernitrat, wenn auch langsam, Rötung hervorruft.

Dass das Mangansuperoxyd die weingeistigen Lösungen des Aloins in gleicher Weise, wie Bleisuperoxyd verändern würde (s. I. Mittlg.) war zu erwarten und wurde durch Versuche bestätigt, welche im weitern zeigten, dass auch das Manganoxyd (Mn_2O_3), sowie die früher als Superoxyde bezeichneten, die gleiche Zusammensetzung aufweisenden Oxyde des Kobalts und Nickels die alkoholischen, bezw. alkoholisch-wässrigen Aloinlösungen nach kurzem Zusammenschütteln intensiv karminrot färben.

Nachdem in der I. Mitteilung erwähnt worden ist, dass die Aloinlösung durch Wasserstoffsuperoxyd-Lösung für sich allein ganz unverändert gelassen, dagegen durch dieses Superoxyd in Verbindung mit Platinpulver oder mit Fermentlösung rasch gerötet wird, möge in Ergänzung dieser ersten Beobachtungen des weitern angeführt werden, dass die Aloinlösung auch durch W.-Superoxyd in Verbindung mit etwas frischem Malzauszuge bald und stark gerötet wird. Da schon kleine Mengen von W.-Superoxyd unter diesen Umständen auf die Aloinlösung einwirken und der eigentümliche bläulich-rote Ton des Aloinrotes gerade bei dieser Reaktion besonders deutlich auftritt, so lässt sich dieses Verfahren zur Auffindung kleiner W.-Superoxyd-Mengen in analoger Weise verwenden, wie s. Z. Schönbein die Guajakharzlösung in Kombination mit Malzauszug[1]) als empfindliches Reagens auf W.-Superoxyd zu benützen und zu empfehlen pflegte. Kaum bedarf es der Erwähnung, dass nach zahlreichen bei diesem Anlasse angestellten Versuchen das Wasserstoffsuperoxyd auch in Verbindung mit verschiedenen animalischen Fermentmaterien bezw. deren Lösungen, so namentlich mit Speichel sowie mit Blutkörperchen-Lösung die Rötung der Aloinlösung herbeiführt, wie denn auch bereits Klunge (s. die I. Mittlg.) darauf aufmerksam macht, dass „ozonisiertes" Terpentinöl (welches eine dem W.-Superoxyd analoge Verbindung enthält) in Gegenwart von Blut die Aloinlösung rötet und unter gleichen Bedingungen auch die Guajaktinktur bläut, so dass zum Blutnachweise das Aloin ebenso wie das Guajakharz bezw. die Guajakonsäure benutzt werden kann. Ich habe die Angaben Klunge's durchaus bestätigt gefunden und will überdies bemerken, dass sich nach meinen Beobachtungen die Zonenreaktionen, die ich unlängst in meiner grössern Mitteilung über die Guajak-Blut-Reaktion[2]) angeführt habe,

[1]) Beiläufig mag hier bemerkt werden, dass die Malzfermentlösung, die am besten durch Maceration oder Digestion von Malz mit verdünntem reinem Glyzerin dargestellt wird, durch Zusatz von kleinen Mengen (0,1—0,2 %) Phenol, welches die katalytische und „ozonübertragende" Wirkung nicht beeinträchtigt, auf geraume Zeit haltbar gemacht werden kann.

[2]) Vergl. Archiv der Pharmazie 1898, S. 571, sowie Amer. Journ. of Pharm. 1899, pag. 361.

unter Zuhilfenahme des Chloralhydrates mutatis mutandis auch mit Aloin ausführen lassen. Mischt man eine Lösung von wenig Blutfarbstoff in konz. Chloralhydratlösung (70—75%) mit einer schwachen Aloin-Chlorallösung und überschichtet diese Flüssigkeit entweder mit ozonisiertem Terpentinöl oder, falls eine noch raschere und schönere Färbung erhalten werden soll, mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung, so stellt sich nach einiger Zeit (in ganz analoger Weise, wie bei entsprechenden Zonenreaktionen z. B. mit Kupferlösung und Blausäure) eine violettrote Zone ein, die allmählich in eine gleichmässig rote Farbe der Aloinlösung übergeht. Diese Reaktionen, die sich in geeigneter Weise modifizieren lassen, sind ganz dazu geeignet, den Oxydationscharakter der Klunge'sche Aloëreaktionen mittelst Kupfersalz und Cyanwasserstoff oder Haloidsalzen zu illustrieren und die Uebereinstimmung des bei diesen verschiedenen Reaktionen gebildeten Aloinrotes zu erweisen.

Da bei pharmazeut.-toxikolog. Untersuchungen von Arznei- und Genussmitteln oder anderweitigen Objekten nicht selten kleine Rückstände erhalten werden, bei denen eine mehr mikrochemische Art der Prüfung geboten ist, so habe ich die Gelegenheit dieser Studie benutzt, um zu konstatieren, wie sich bei Reaktionen, welche ähnlich den Alkaloid-Reaktionen im Uhrglase oder Porzellannäpfchen vorgenommen werden, das Aloin (Barbaloin) nach seiner Lösung in Schwefelsäure (am besten mit etwa $^1/_{10}$ Wasser verdünnt) oder in konzentrierter Chloralhydratlösung zu diversen Oxydationsmitteln verhält. Es ergab sich hierbei, dass

1. Aloin, in Schwefelsäure gelöst, durch Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Ceroxyd, Permanganat, Wismutnitrat und Ferricyankalium unter Entstehung der mehrfach beschriebenen Aloinrot-Färbung verändert wird, während sich dagegen Ammonmolybdat, Wolframsäure, Titansäure und selenige Säure indifferent verhalten,

2. Aloin, in Chloralhydrat gelöst, durch Jodsäure, Ceroxyd (in beiden Fällen sehr schön und intensiv), ebenso durch Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, sowie durch Permanganat und durch Platinmohr gerötet wird, wogegen mit Wismutnitrat, Wolfram- und Titansäure, sowie selenige Säure keine deutliche Wirkung eintritt.

Es erscheint somit keineswegs ausgeschlossen, wenn auch nach dem üblichen Gange der Untersuchung meist unwahrscheinlich, dass gelegentlich eine Verwechselung von Farbreaktion des Aloins mit ähnlichen Reaktionen gewisser Alkaloide vorkommen kann. Ob und in welcher Weise solche eventuelle Verwechselungen erkannt und ver-

mieden werden können, wird sich u. a. dann herausstellen, wenn ich meine Versuche über Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Verbindung mit Cyanverbindungen auch auf Alkaloide und Glykoside etc. ausgedehnt haben werde.

Ehe ich zu den Beobachtungen über die Reduktion bezw. Entfärbung des Aloinrotes übergehe, möge im Hinblick auf spätere Bearbeiter dieses Aloinderivates des Umstandes Erwähnung geschehen, dass unter gewissen Bedingungen merkliche Unterschiede in dem Verhalten wässeriger (oder nur wenige Prozente Alkohol haltender) und weingeistiger Aloinlösungen bestehen. Während in der Mehrzahl der Fälle, wo es sich um die Einwirkung löslicher Agentien auf die Aloinlösung handelt — sei es bei direkten Oxydationswirkungen oder bei Behandlung mit Kupfersalzen in Kombination mit Cyanverbindungen oder Haloidsalzen — die wässerigen und alkoholischen Lösungen, kleiner Abweichungen ungeachtet, im ganzen sich gleich verhalten, d. h. mehr oder weniger rasch die übereinstimmende violettrote Färbung annehmen, werden dagegen bei Einwirkung pulverförmiger, unlöslicher Substanzen die wässerigen Lösungen nur äusserst langsam und schwach gerötet, wogegen die Veränderung bei den weingeistigen Lösungen in normaler Intensität eintritt, wie z. B. beim Schütteln einer solchen Lösung mit Bleisuperoxyd usw. Umgekehrt treten in einzelnen Fällen die Oxydationswirkungen nur in wässeriger Aloinlösung ein oder erfolgen in der alkoholischen sehr langsam und schwach. Dies ist beispielsweise der Fall bei Jodlösung, welche in weingeistiger Aloinlösung erst nach sehr langer Zeit eine karminrote Färbung bewirkt, während die mit Jodlösung versetzte wässerige Lösung sehr bald sich rötet. Dieses Verhalten erklärt sich ohne weiteres aus der selbstverständlichen Thatsache, dass das Jod eigentliche Oxydationserscheinungen nur indirekt unter Beteiligung des Wassers veranlasst. Bei diesem Anlasse verdient als bemerkenswert erwähnt zu werden, dass die Rötung der beiden Aloinlösungen durch Jod erheblich beschleunigt und verstärkt wird, wenn gleichzeitig kleine Mengen von Kupfersalz zugesetzt werden. Es verhält sich somit der Aloinlösung gegenüber ein Kupfersalz in Verbindung mit Jod in gleicher Weise wie ein Kupfersalz z. B. mit Cyanwasserstoff, was höchst wahrscheinlich mit der Tendenz der Cuprisalze zur Bildung von Kupferjodür zusammenhängt [1]).

Schon in der ersten Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass das Aloinrot seinen Charakter als lockere Sauerstoffverbindung namentlich auch dadurch verrät, dass es relativ leicht, unter Zer-

---

1) Eine ganz analoge Erscheinung lässt sich bei Einwirkung von Kupfersalz und Jod auf Guajakharzlösung beobachten.

störung der eigentümlichen bläulichroten Farbe durch manche Substanzen reduziert wird, wobei es nicht an vielerlei Analogien mit dem sogen. Guajakblau fehlt, obwohl nach den mir bisher bekannt gewordenen Eigenschaften der beiden Verbindungen die letztere, das Guajakblau oder Guajakonsäure-Ozonid, einer weniger festen Sauerstoffbindung zu entsprechen scheint.

Neben den früher schon genannten stark und rasch reduzierenden Substanzen anorganischer Natur, wie schweflige Säure und Thiosulfate ist namentlich Schwefelwasserstoff und sodann die durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf schweflige Säure entstehende hydroschweflige Säure zu nennen, deren Lösung die Lösungen des Aloinrotes rasch entfärben. Da jedoch hierbei stets die Wirkung kleinerer Mengen noch intakter schwefliger Säure in Betracht kommt, so lässt sich die Reduktion des Aloinrotes durch die genannte Säure des Schwefels besser dadurch nachweisen, dass eine durch hydroschweflige Säure entfärbte Indigolösung durch eine Aloinrotlösung wiederum gebläut wird.

Von reduzierenden Metallen wirken Zinn, sowie Zink und Eisen langsam entfärbend auf Aloinrot ein, während, wie zu erwarten, das reine Zinnchlorür eine sehr rasche Reduktion und Entfärbung herbeiführt. Ohne Zweifel werden analoge Reduktionserscheinungen auch noch bei anderen Metallen bezw. Metallverbindungen zu konstatieren sein.

Nicht ohne Interesse ist das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes, von welcher Verbindung oben gezeigt wurde, dass dieselbe bei Gegenwart einer sogen. „ozonübertragenden“ Substanz (Platinmohr, Blutlösung, Malzferment und andere pflanzliche und tierische Fermente) Aloinlösung ziemlich rasch und stark zu röten vermag, wogegen das Superoxyd für sich allein die besagte Lösung unverändert lässt. Da aber, wie s. Z. besonders Schönbein an zahlreichen Beispielen gezeigt hat, das W-Superoxyd Wirkungen des freien oder gebundenen „thätigen“ oder ozonisierten Sauerstoffs aufzuheben vermag, bezw. die „ozonidischen“ Superoxyde unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und in der That jedem Chemiker durch eine Anzahl reduzierender Wirkungen bekannt ist (wie z. B. Reduktion des roten Blutlaugensalzes und einer Mischung desselben mit Ferrisalz, der Permanganatlösung u. s. w.), so erschien a priori nicht unwahrscheinlich, dass auch das Aloinrot der reduzierenden Wirkung des W.-Superoxydes zugänglich sein würde. Dies ist in der That der Fall, obwohl die Reduktion verhältnismässig langsam vor sich geht, und meist mehrere Tage bis zu vollständigem Verschwinden der Rotfärbung beansprucht. Doch lässt sich der Gang der Reduktion und die Abnahme der Farbe der Lösung

leicht konstatieren, wenn zwei gleiche Mengen Aloinrotlösung in gleichbeschaffene Gläser gebracht und der einen Portion eine Anzahl Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung, der anderen ebensoviel Tropfen reines Wasser zugesetzt werden. Zu diesen Versuchen sind jedoch nur Lösungen möglichst reinen Aloinrotes in Chloralhydratlösung oder Alkohol geeignet, da die violettroten Flüssigkeiten, welche bei den Klunge'schen Reaktionen erhalten werden, nebenbei noch Kupfersalz und Cyanverbindungen oder Haloidsalz enthalten, was zu sekundären chemischen Wirkungen Anlass giebt. Auch das Baryumsuperoxyd, welches von Schönbein mit dem W.-Superoxyd in eine besondere Gruppe von Superoxyden eingereiht wurde, weil dasselbe, abweichend von den Superoxyden der Schwermetalle mit verdünnten Säuren W.-Superoxyd liefert und manche chemische Wirkungen mit letzterem teilt, vermag auf das Aloinrot reduzierend und entfärbend zu wirken. Da aber dieses Superoxyd meist alkalisch reagiert und jedenfalls bei Sauerstoffabgabe stark alkalisch wird, so muss die Aloinrotlösung, welche gegen Alkalien keineswegs dauernd beständig ist, vor dem Zusatze des Baryumsuperoxyds mit Essigsäure angesäuert werden, welche Säure sich gegen das Aloinrot, ebenso wie gegen Guajakblau, relativ indifferent verhält. Es ist klar, dass es sich unter solchen Umständen um dieselbe Wirkung handeln muss, wie sie die Wasserstoffsuperoxydlösung zeigt.

Von Reduktionen des Aloinrotes, welche durch organische Verbindungen bewerkstelligt werden, sollen noch die meist unter Auftreten einer grünlich-braunen Missfarbe erfolgenden Entfärbungen genannt werden, welche bei Zusatz alkoholischer Lösungen von Anilin, Dimethylanilin, Paraphenylendiamin und Metatoluylendiamin eintreten, während andrerseits Formaldehyd, Alphanaphthol, Anilinsulfat, Hydrochinon, Brasilin und Hämatoxylin entweder keine, oder wenigstens nur sehr langsame Reduktion und Entfärbung bewirken. Im Vergleiche zu dem Guajakblau, mit welchem das Aloinrot hinsichtlich seiner Entstehungsweise so mancherlei Uebereinstimmungen zeigt, scheint letzteres manchen Reduktionsmitteln gegenüber merklich beständiger zu sein, obwohl ein abschliessendes Urteil über den chemischen Charakter dieses Aloinderivates an der Hand einer immerhin noch recht beschränkten Zahl von Beobachtungen durchaus verfrüht erscheinen müsste.

An früherer Stelle ist bereits angedeutet worden, dass die Lösungen des nach irgend einer Art in Aloinrot übergeführten Aloins beim Stehen, und zwar rascher in der Wärme als in der Kälte, sich verfärben, d. h. unter Abnahme und allmähligem Veschwinden der so bezeichnenden intensiv violettroten Färbung sich trüben und einen

gelben Niederschlag absetzen. Da diese Erscheinung unverkennbare Analogie mit der spontanen Entfärbung der gebläuten Guajaktinktur d. h. der Lösungen des Guajakblaus zeigte — einer chemischen Veränderung, bei welcher ohne Zweifel der im Guajakblau nur locker gebundene, nach Schönbein „beweglich-thätige“ Sauerstoff die in der Lösung vorhandenen Harzbestandteile angreift[1]) und mit denselben stabilere Oxydationsprodukte bildet — musste auch diesem Vorgange einige Aufmerksamkeit geschenkt und eine, wenn auch keineswegs abschliessende Beantwortung der Frage versucht werden, welches die Natur des dabei zu beobachtenden Sedimentes sei? Aus einer etwas grösseren Menge von Aloinrot haltenden Lösungen, teils aus Klungeschen Reaktionen mit etwas konzentrierteren Aloinlösungen resultierend, teils durch Behandlung alkoholisch-wässriger Aloinlösungen mit Mangan- oder Bleisuperoxyd erhalten, wurde das erwähnte Sediment gesammelt, mit weingeisthaltigem Wasser reichlich ausgewaschen und bei niederer Temperatur sorgfältig getrocknet. Schon beim Auswaschen zeigte sich, dass dasselbe in rohem Zustande noch aloinhaltig ist, da offenbar die Ueberführung des Aloins in Aloinrot, je nach den bei den Reaktionen obwaltenden Bedingungen, eine mehr oder weniger unvollständige ist; es wird das in den Lösungen noch unverändert gebliebene Aloin, wie es scheint, nachträglich durch die aus der spontanen Zersetzung des Aloinrots resultierenden schwerlöslichen Stoffe zum Teil in das Sediment mitgerissen und haftet letzterem hartnäckig an. Wird nun dieses Sediment im Wasserbade mit Kohlenwasserstoffen, z. B. mit einer Mischung von Benzol und Xylol oder mit Toluol extrahiert, so entsteht eine tiefgelbgefärbte Lösung, welche mit Benzol bis zu heller Gelbfärbung verdünnt zugesetztem wässrigem Ammoniak beim Schütteln jene charakteristische fuchsinrote Färbung erteilt, wie sie sowohl für das Aloë-Emodin wie für das Alochrysin[2]) eigentümlich ist. Dieselbe Färbung wird natürlich auch dann beobachtet, wenn die von dem Sedimente der zersetzten Aloinrot-Lösungen abfiltrierte, orangegelbe wässrige Flüssigkeit mit einem der genannten Kohlenwasserstoffe ausgeschüttelt und die erhaltene gelbe Lösung mit Ammoniak versetzt wird. Diese feurig rot gefärbten ammoniakalischen Lösungen halten sich unter der Benzol- oder Toluolschicht aufbewahrt sehr lange unverändert. Wird aus dem obenerwähnten Kohlenwasserstoffextrakte des getrockneten Sedimentes das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, so scheidet sich beim Erkalten und weitern Verdunsten eine rötlich-gelbe mikro-

---

[1]) Hierüber wird eine von Herrn E. Paetzold in meinem Institute ausgeführte Arbeit über „Palo balsamo“-Holz, Guajakholz und Guajakblau weitere Angaben bringen.

[2]) Vergl. Oesterle, Archiv d. Pharm. 1899, Heft 2, S. 81 ff.

krystallinische Substanz ab, deren Schmelzpunkt anscheinend auf ein Gemenge von Alochrysin und Aloë-Emodin schliessen lässt, in welchem ersteres weit vorwiegt. Die Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren orangegelbe kleine Nadeln und verhält sich bezüglich ihrer Löslichkeit und sonstigen Reaktionen wie das von Oesterle[1]) beschriebene Alochrysin. Der Rückstand des mit Benzol oder Toluol heiss extrahierten aus dem Aloinrot entstandenen Sedimentes giebt an verdünnten Alkohol schon in der Kälte gelbgefärbte Stoffe ab, welche in ihrer Lösung durch Ammoniak braunrot, mit leichter grüner Fluorescenz, gefärbt und überdies durch Brom stark getrübt werden und daher wenigstens zum Teil Aloin sein dürften.

Aus den obigen Beobachtungen, die selbstverständlich noch keineswegs als maſsgebende Versuche zu betrachten sind, darf zum mindesten der Schluss gezogen werden, dass das „Aloinrot“ in wässeriger Lösung nicht stabil bleibt, sondern sich vielmehr gewissermassen wie ein vorläufiges Oxydationsprodukt verhält, dessen locker gebundener Sauerstoff unter Veränderung des roten Körpers nunmehr festere Bindungsform annimmt und dabei eine jener Substanzen bildet, welche bei direkter energischer Oxydation z. B. mit Chromsäuregemisch entstehen und teils als Aloexanthin, teils als Alochrysin (s. o.) beschrieben worden sind. Ob bei der spontanen Veränderung des Aloinrots neben dem letztgenannten Oxydationsprodukte auch noch Aloe-Emodin entsteht[2]), muss später durch Versuche mit grösseren Materialmengen entschieden werden; denn wenn auch das von mir untersuchte, bei der Zersetzung der Aloinrotlösungen entstandene Sediment, wie ich vermute, etwas Emodin enthielt, so liess sich nicht entscheiden, ob dasselbe aus dem Aloinrot enstanden oder aber aus der ursprünglichen Lösung des leicht emodinhaltigen Barbaloins nachträglich mit niedergerissen worden ist.

Auch bei diesem, in den Einzelheiten freilich noch nicht genügend klar gelegten Vorgange der Zersetzung des Aloinrotes, welches nur in einem einzigen Lösungsmittel längere Zeit haltbar zu sein scheint, lässt sich eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Verhalten der gebläuten Guajakharzlösung d. h. des Guajakblaus nicht verkennen. Denn auch das Guajakblau, welches im allgemeinen durch dieselben Stoffe, wie das Aloinrot, reduziert resp. entfärbt wird, ist weder in der Wärme,

---

[1]) l. c. S. 91. Die krystallinische Substanz ist, wie das Alochrysin, in konzentrierter Chloralhydratlösung ebenso leicht löslich, als in Eisessig und stimmt auch in der Form der Krystalle und Krystallaggregate mit letzterem vollkommen überein.

[2]) Vergl. die von Oesterle (l. c. S. 81) in der Einleitung erwähnten Ansichten über Entstehung von Emodin aus Aloin durch Oxydation bezw. Spaltung.

noch auch bei längerem Stehen in seiner weingeistigen Lösung stabil (— wohl aber in der Chloroformlösung —), und es ist nicht zu bezweifeln, dass bei seiner spontanen Entbläuung der locker angelagerte, bewegliche Sauerstoff relativ energische Oxydationswirkungen gegen die Guajakonsäure oder andere gleichzeitig vorhandene Harzstoffe äussert.

Mit vorstehenden Mitteilungen mögen die Angaben über das Aloinrot abgeschlossen werden, dessen gelegentliche eingehendere Untersuchung hinsichtlich seiner Zusammensetzung und weiteren chemischen Eigenschaften erwähntermaſsen den Fachgenossen vorbehalten bleiben soll, welche die neuesten Arbeiten über Aloin und seine Derivate in die Hand genommen haben. Nur einige kürzere Bemerkungen über Isolierung des Aloinrotes dürften hier am Schlusse noch ihre passende Stelle finden, um spätere Bearbeiter in einzelnen Punkten zu orientieren.

Nachdem, wie zu Anfang erwähnt wurde, die spontane Ausscheidung von Aloinrot aus einer mit oxydierenden Reagentien versetzten wässerigen Aloinlösung nur einmal geglückt war, erschien es wünschenswert, Versuche über die Ausfällung der violettroten Verbindung aus ihren Lösungen oder auch über deren Extrahierbarkeit aus Lösungen anzustellen, da ja eine derartige Abscheidung die erste Bedingung für ein eingehenderes Studium des Körpers darstellt. Wässerige Lösungen, wie sie bei Ausführung einer der Klunge'schen Reaktionen mit wässerigen Aloinlösungen von einiger Konzentration leicht in tief violettroter Farbe erhältlich sind, erschienen dazu ungeeignet, weil die üblichen Ausschüttelungsmittel (s. o.) das Aloinrot ungelöst lassen und z. B. auch Zusatz von Salzen eine Abscheidung nicht zu bewirken scheint. Dagegen kamen Lösungen des Aloins in Alkohol in Frage, welche entweder mit alkoholischer Kupferlösung und alkoholischer Rhodansalzlösung oder einer alkohol. Haloidsalzlösung, — oder aber durch Behandlung mit sorgfältig getrocknetem Schwefelcyankupfer oder reinem Bleisuperoxyd (mit nachheriger Filtration) oxydiert werden konnten. Wurden die so erhaltenen tief violettrot gefärbten Lösungen, welche wegen der Schwerlöslichkeit des Aloins in absolutem Alkohol mit einem etwas schwächeren Alkohol bereitet waren, nunmehr behufs Ausfällung mit Chloroform, Benzol oder Petroläther versetzt, so schied sich zwar Aloinrot ab, unter allmähliger Entfärbung der Lösung, jedoch nicht in fester Form, sondern als konzentrierte alkoholisch-wässerige Lösung, welche leicht im Scheidetrichter abtrennbar ist. Günstiger gestaltet sich die Abscheidung des Aloinrotes, wenn das Aloin entweder in alkoholhaltigem Amylalkohol oder in Methylalkohol gelöst und sodann zur Oxydation Schwefelcyankupfer oder ein metallisches Superoxyd angewendet wird. Versetzt man die tiefkirschrot gefärbte Flüssigkeit nach der Filtration mit überschüssigem Aether oder mit Benzol, so verliert

die Lösung ihre rote Färbung; das Aloinrot scheidet sich in fester Form, d. h. als amorphe Partikel ab und kann nach dem Abgiessen der Flüssigkeit auf dem Filter gesammelt werden. Es verdient erwähnt zu werden, dass nach meinen Versuchen die Oxydation von Aloin in Methylalkohol, welcher dasselbe relativ reichlich aufnimmt, und die nachherige Ausfällung mittelst Aether oder Benzol die besten Resultate geliefert hat. Das auf den Filtern gesammelte Aloinrot, dessen Verhalten zu Lösungsmitteln schon beschrieben worden ist, lässt sich ausserordentlich leicht und rasch durch das beste Lösungsmittel, die konzentrierte wässerige Chloralhydratlösung in Lösung bringen und stellt dann eine intensiv karmin- bis kirschrote, ins Violette ziehende Flüssigkeit dar, welche an nicht zu verdünnte Fuchsinlösung erinnert. Dass dem Aloinrot, welches erwähntermaſsen in seiner Chlorallösung lange haltbar ist und auch in wässerig-alkoholischer Lösung unter einer grösseren Schicht von Kohlenwasserstoff (Benzol, Petroläther etc.) stabil bleibt, starke Färbekraft, die an das Verhalten von Anilinfarben und andern künstlichen Farbstoffen erinnert, zukommt, geht daraus hervor, dass wenige Tropfen der Chlorallösung, die durch Ueberführung einiger Dezigramme Aloin in die rote Substanz und Lösung derselben mittelst Chloralhydrat erhalten werden, einige hundert Gramm Wasser deutlich kirschrot färben, welche Färbung übrigens abweichend von Guajakblau, im Lichte nicht merklich rascher verblasst, als im Dunkeln. Eine derartige Aloinrot-Chlorallösung kann natürlich auch direkt in der Art erhalten werden, dass eine nach irgend einem Verfahren unter Aloinrotbildung oxydierte Lösung von Aloin z. B. in Amylalkohol oder auch in Amylacetat mit einer kleineren Menge konzentrierter Chloralhydratlösung versetzt und ausgeschüttelt wird.

Bei den zahlreichen Versuchen zur Bildung und Darstellung des Aloinrotes, welche zur Auffindung verschiedener Merkmale dieser Substanz geführt haben, ist eine Beobachtung gemacht worden, die nicht ganz unerwähnt bleiben darf, weil sie zur Aufstellung der Frage Veranlassung geben kann, ob die Umwandlung des Aloins in Aloinrot ein ganz einfacher Vorgang oder aber komplizierter ist, mit andern Worten, ob bei dieser Ueberführung unter allen Umständen ein und dieselbe, vorläufig als „Aloinrot“ bezeichnete Verbindung entsteht oder aber vielleicht das „Aloinrot“ ein Gemenge zweier ähnlich zusammengesetzter Stoffe ist, von denen bald der eine, bald der andere, je nach den Entstehungsbedingungen, prädominiert?

Es zeigte sich nämlich, dass nicht allein bei den unter verschiedenen Umständen ausgeführten Klunge'schen Aloin-Reaktionen (Kupfersalz und Haloidsalz oder Kupfersalz und Cyanverbindungen) und bei den mit verschiedenen konzentrierteren Aloinlösungen vor-

genommenen Darstellungen von Aloinrot, sondern auch bei Ausfällung des Aloinrotes aus seinen Lösungen die Färbung nicht immer genau dieselbe ist, sondern von karminrot bis zum deutlichen und reinen violett schwanken kann. Allerdings wurde gleichzeitig beobachtet, dass das nach einer bestimmten Methode erhaltene Aloinrot mit dem Aloin und dessen Derivaten (Alochrysin, Aloë-Emodin), aber auch mit zahlreichen andern Substanzen die Eigenschaft teilt, sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenem Farbton zu lösen, wie denn die Lösungen ein und desselben Produktes in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und konz. Chloralhydratlösung wahrnehmbare Unterschiede aufweisen. Dessenungeachtet wage ich noch nicht, zu entscheiden, ob diese physikalische Eigentümlichkeit die beobachteten Variationen in der Färbung für sich allein genügend erklärt.[1]) Sei dem, wie ihm wolle, so glaube ich zum Schlusse die Meinung aussprechen zu können, dass dem Aloinrot, in ähnlicher Weise wie dem Guajakblau, ein gewisses theoretisches Interesse in der Lehre von der Oxydation zuerkannt werden darf.[2]) —

Strassburg, im April 1900.

Eine massanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilberchlorids.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 30. IV. 1900.)

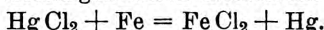
Bei Gehaltsbestimmungen von gefärbten Sublimatlösungen und Sublimatpastillen macht sich die Hartnäckigkeit, mit der die betr. Teerfarbstoffe sich durch alle Phasen der Analyse durchziehen, recht unangenehm bemerkbar. Die Endreaktionen der meisten volumetrischen

[1]) Da bei der Bildung des Aloinrots in verschiedenen Fällen Kupfersalze beteiligt sind, so würde bei späteren Untersuchungen noch festzustellen sein, ob es sich unter Umständen auch um kupferhaltige Modifikationen des genannten Farbstoffes handeln kann.

[2]) Jedenfalls scheint durch die Entstehungsweise und die Eigenschaften des „Aloinrotes“, ebenso wie durch zahlreiche andere neuere Beobachtungen, die s. Z. besonders von Schönbein wiederholt geäusserte Ansicht weiter gestützt zu werden, dass manche, teils als spontane Oxydation zu betrachtende, teils durch Vermittelung von Oxydationsmitteln bewirkte Oxydationsprozesse in mehreren aufeinander folgenden Stadien verlaufen, bei denen durch Einwirkung aktiven Sauerstoffs zunächst gewisse Zwischenprodukte labilen Charakters gebildet werden, welche später unter festerer Sauerstoffbindung in die stabileren endgiltigen Oxydationsprodukte übergehen.

Methoden erleiden eine Verschleierung; bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, sowohl als Sulfid, wie als Chlorür, geht der Farbstoff in beinahe gänzlich wasser-, alkohol- und ätherunlöslicher Form in die Niederschläge hinein, gelangt also grösstenteils mit zur Wägung.

Eine titrimetrische Bestimmungsart, welche diesen Uebelstand umgeht, ergab sich aus der quantitativen Abscheidbarkeit des Quecksilbers aus seinen Salzlösungen durch metallisches Eisen.



$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg.$$

Die Ermittelung des Quecksilbers ist damit zurückgeführt auf diejenige einer äquivalenten Menge Eisen und erfolgt auf dem bekannten jodtitrimetrischen Wege des Arzneibuches. Hierbei veranlasst der zur Ueberführung des Ferrochlorids in Ferrisalz dienende Kaliumpermanganatzusatz gleichzeitig eine Zerstörung des Farbstoffs.

Der Gang der Methode erhellt aus nachstehenden Versuchen:

20 ccm einer Sublimatlösung, welche in 100 ccm 4 g wiederholt umkrystallisierten Quecksilberchlorids enthielt, wurden mit einer Messerspitze voll Ferr. pulverat. unter öfterem Umschwenken eine Stunde lang stehen gelassen, alsdann abfiltriert und in einem Teile des Filtrats mit Schwefelwasserstoffwasser die Abwesenheit von Quecksilber konstatiert. (Bei recht häufigem Umschütteln ist bereits nach ½ Stunde alles Quecksilber niedergeschlagen. Das Agitieren ist unerlässlich, da andernfalls Lösung und Eisen sehr bald ausser Kontakt geraten, indem die Oberfläche des letzteren sich mit einem dichten Quecksilberbeschlage überzieht.) 10 ccm des Filtrates wurden sodann mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und einer Mangansulfatlösung 1:10 in eine Glasstöpselflasche gebracht, und mit Chamäleonlösung 1:100 bis zu stehenbleibender Rotfärbung bezw. auftretender Trübung von Mangansuperoxydhydrat, versetzt. Nachdem letztere durch etwas Weinsäure wieder weggenommen, wurden 1—2 g Jodkalium in der Flüssigkeit aufgelöst und nach einstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert.

Durch den Mangansulfatzusatz nach Zimmermann[1]) wird die dem Eisenchlorür entstammende Chlorentwickelung vollständig inhibiert, so dass die andernfalls erforderliche Verjagung freien Chlors durch Aufkochen ganz umgangen werden kann.

271 g $HgCl_2$ = 56 g Fe = 127 g J, folglich 0,0271 $HgCl_2$ = 1 ccm n/10 Thiosulfat.

Je 10 ccm obiger Sublimatlösung verbrauchten

14,65	**n/10 Thiosulfatlösung**	**= 0,3970**	**$HgCl_2$**
14,55	**„ „**	**= 0,3943**	**„**
14,60	**„ „**	**= 0,3957**	**„**

[1]) Berl. Ber. 14, 779.

Entsprechend schwächere Lösungen werden mit $^1/_{25}$ = bezw. $^1/_{50}$ normaler Thiosulfatlösung titriert.

In ungefärbten Sublimatlösungen, welche keine oxydierbaren Substanzen enthalten, — also Chamäleon nicht entfärben, kann die entsprechende Ferrochloridmenge auch direkt oxydimetrisch bestimmt werden, indem man einen aliquoten Teil der sehr leicht filtrierenden Eisenlösung rasch in die schwefelsaure Mangansulfatlösung verbringt und mit Kaliumpermanganat titriert. Eine Oxydation während der einstündigen Behandlung mit Eisenpulver wird durch die gelinde Wasserstoffentwickelung aus $Fe + H_2O$ verhindert.

8,576 g $HgCl_2$ entsprechen 1 g $K_2Mn_2O_8$.

Die für je 0,4 g Quecksilberchlorid verbrauchten Mengen an $^1/_{1000}$ Kaliumpermanganatlösung schwankten zwischen 46,4—46,6 ccm = 0,3979—0,3996 $HgCl_2$.

Bei der Untersuchung von

Sublimatpastillen

wird zweckmässig in der Weise verfahren, dass man eine Pastille à 1 g $HgCl_2$ in Wasser zu 50 ccm, bezw. eine Pastille à 0,5 g $HgCl_2$ zu 25 ccm auflöst, 25 ccm der Lösung eine Stunde lang mit Eisenpulver behandelt, 20 ccm davon abfiltriert und wie oben angegeben mit n/10 Thiosulfatlösung zur Titration bringt.

Es verbrauchten 20 ccm einer solchen Lösung 12,65 ccm n/10 Thiosulfat = 0,3428 $HgCl_2$. Berechnet auf die ganze Pastille = 0,8575 $HgCl_2$. 20 ccm derselben Lösung lieferten gewichtsanalytisch 0,2943 HgS = 0,3438 $HgCl^2$. Berechnet auf die ganze Pastille = 0,8595 $HgCl^2$. Je 20 ccm einer andern Probe ergaben:

12,8 ccm n/10 Thiosulfat = 0,3469 $HgCl_2$ = 0,8672 pro Pastille.
0,2975 HgS = 0,3475 $HgCl_2$ = 0,8688 „ „

Der Kochsalzgehalt der Sublimatpastillen stört in keiner Weise. Salmiakhaltiges Untersuchungsmaterial hingegen liefert zu hohe Werte, infolge der rasch auftretenden Dissoziation des Chlor-Ammoniums in wässeriger Lösung. Als geeignetes basisches Material, welches diesem Fehler begegnet, erwies sich eisenfreies Bleiweiss, das in einer Menge von ca. 1 g mit dem Eisenpulver in die Sublimatlösung eingebracht wird.

Salmiakhaltige Sublimatpastillen scheinen übrigens nicht im Handel vorzukommen, desgleichen erwiesen sich Proben der verschiedensten Provenienz stets als frei von Eisen.

Nicht verwendbar ist die Methode zur Untersuchung von Sublimat-Verbandstoffen, da die hierbei resultierenden höhst voluminösen Auszüge der jodtitrimetrischen Bestimmung direkt nicht mehr zugänglich sind. Das Einengen der Lösungen auf dem Wasserbade führt zu be-

trächtliche Verluste durch Verflüchtigung herbei; so konnten aus 500 ccm einer 1‰ Sublimatlösung nach dem Eindampfen auf 10 ccm anstatt 0,5 nur 0,4608, beim Eindampfen zur Trockene nur 0,4561 g $Hg\,Cl_2$ analytisch wieder gewonnen werden.

Notiz zur jodometrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd.

Von E. Rupp.

In Heft 2 pag. 156 des laufend. Jahrganges dieser Zeitschrift berichtete ich über eine jodometr. Bestimmung des Wasserstoffperoxyds der Alkali-Perkarbonate und Persulfate. Wie ich nachträglich bemerkte, ist mir in Bezug auf die Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxyd-Lösungen eine auf das Jahr 1887 zurückdatierende Arbeit von Herrn Professor H. Thoms über „Die Methoden der qantitativen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd“ [1]) entgangen. Derselbe unterzieht hierin die bekannten Methoden der Wasserstoffperoxyd - Bestimmung einer vergleichenden Prüfung und empfiehlt gleichzeitig eine jodometrische Bestimmungsweise in ganz ähnlicher Ausführung, wie von mir vorgeschlagen, zur Anwendung. Es muss somit die Priorität genanntem Autor zuerkannt werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst titrierter Jodlösung.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 1. V. 1900.)

Nachdem ich im vorigen Jahre an dieser Stelle gezeigt habe, dass die von Kippenberger zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide vorgeschlagenen Methoden nach Theorie und Praxis unhaltbar sind [2]), kommt Kippenberger in einem längeren Aufsatze auf diese Methoden zurück, in welchem er zu dem Schlusse gelangt:

> „Nach Feststellung der durch diese Arbeit gegebenen Thatsachen erachte ich die Angaben von Scholtz, welche geeignet erscheinen mussten, meine experimentell so reichhaltigen und nach vielen Richtungen hin ausgedehnten Untersuchungen in ein falsches Licht zu stellen, für widerlegt“ [3]).

---

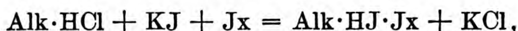
1) Arch. d. Pharm. 225, 341.
2) Arch. d. Pharm. 1899, 71.
3) Arch. d. Pharm. 1900, 135.

Durch diese Schlussfolgerung bin ich gezwungen, auf die Kippenberger'schen Methoden nochmals mit wenigen Worten zurückzukommen.

Da es bei der Kippenberger'schen Abhandlung vielfach schwierig ist, aus derselben den Kernpunkt der Frage zu erkennen, so sehe ich mich genötigt, die Hauptpunkte meiner vorjährigen Abhandlung zu wiederholen. Ich hatte die Ergebnisse meiner Versuche in drei Sätze zusammengefasst und will in möglichster Kürze zeigen, dass keiner derselben einer Modifikation bedarf.

1. Die von Herrn Kippenberger seinen analytischen Methoden zu Grunde gelegten theoretischen Anschauungen stehen im Widerspruch mit elementaren chemischen Gesetzen.

Diesen Widerspruch erblickte ich darin, dass Kippenberger zur Erklärung des Reaktionsverlaufs zwischen Alkaloid- und Jodlösung annimmt, dass Reaktionen, welche sich mit grosser Energie vollziehen, in umgekehrter Richtung verlaufen, was lediglich dadurch bedingt sein soll, dass der hierbei entstehende Körper das Bestreben hat, sich mit einem dritten, in der Lösung vorhandenen Körper zu verbinden. Dass es zur Erklärung der Bildung der Superjodide keiner weittragender Theorien bedarf, sondern dass dieselbe sich nach der einfachen Gleichung vollzieht:



$$Alk \cdot HCl + KJ + Jx = Alk \cdot HJ \cdot Jx + KCl,$$

welche man stets hierfür angenommen hatte, ist zum Ueberfluss neuerdings auch von Gordin experimentell bewiesen worden, welcher auf diese Umsetzung die Methode der quantitativen Bestimmung der Alkaloide unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator gründete [1]).

2. Die von Herrn Kippenberger angeführten Analysenzahlen sind zum grössten Teil unter den von ihm innegehaltenen Bedingungen nicht zu erhalten.

Dies bezog sich in erster Linie auf die erste von Kippenberger veröffentlichte Methode zur Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung, durch welche er im Gegensatz zu früheren Versuchen Anderer gezeigt zu haben glaubte, dass durch 1 Mol. Alkaloid der Jodlösung stets 3 Atome Jod entzogen werden. Die zur Begründung dieser Methode veröffentlichten Analysenzahlen erklärte Kippenberger nachträglich dadurch, dass er für jedes Alkaloid eine andere, eigens auf dieses Alkaloid eingestellte Jodlösung angewandt habe, deren Jodkaliumgehalt so gewählt war, dass auf 1 Mol. Alkaloid gerade 3 Atome

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2871.

Jod verbraucht wurden [1]. In der betreffenden Abhandlung [2]) ist indessen ganz eindeutig von der üblichen $^1/_{20}$-Normal-Jodlösung die Rede, es würde mithin hier das Unzutreffende meines Urteils den ungenauen Angaben der sonst sehr ausführlichen Kippenberger'schen Abhandlung zur Last fallen.

Die zur Begründung der zweiten Methode, bei welcher die salzsaure Alkaloidlösung mit Jodsilber-Jodkaliumlösung und dann erst mit Jodlösung versetzt wird, von ihm angeführten Analysenzahlen sucht Kippenberger mit meinen Resultaten in Einklang zu bringen, indem er vier seiner Versuche den meinigen gegenüberstellt und zeigt, dass die Resultate nahezu übereinstimmen. Selbst wenn diese Gegenüberstellung richtig wäre, wäre sie ohne Wert. Ich habe ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ich bei dieser Methode bei einigen Alkaloiden Resultate erhielt, welche den theoretischen Werten und den von Kippenberger erhaltenen sehr nahe stehen, aber gleichzeitig betont, dass man durch Anwendung wechselnder Mengen von Jodlösung und Silberlösung beinahe jedes beliebige Resultat, also auch das theoretisch richtige, erzielen kann. Um diesen Einfluss der Silberlösung und der Jodlösung, und ferner den der Dauer der Einwirkung der Lösungen zu zeigen, habe ich mit jedem Alkaloid mehrere Versuche ausgeführt, und von diesen führt Kippenberger nur diejenigen an, deren Resultate den seinigen am nächsten stehen, auch wenn sie unter ganz anderen Bedingungen erzielt worden sind, wie die seinigen. Vergleicht man die von Kippenberger und von mir unter Innehaltung derselben Bedingungen erzielten Resultate, so sieht die Gegenüberstellung etwas anders aus:

Es fand ein Verbrauch von $^1/_{20}$-Normal-Jodlösung statt bei Anwendung von

	Kippenberger	Scholtz
0,1 Narkotin	9,7 ccm	8,4 ccm
0,1 Brucin	12,9 „	12 „
0,1 Chinin	24,5 „	19,4 „
0,1 Morphin	13,4 „	11,9 „

Wie man sieht, ist die Verwendbarkeit meiner Versuche zu Gunsten der Kippenberger'schen Methode eine sehr beschränkte.

3. Die von Herrn Kippenberger empfohlenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst titrierter Jodlösung sind unbrauchbar.

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. 38, 282.

2) Ztschr. f. anal. Chem. 34, 317.

Nach der von Kippenberger gegebenen, oben erwähnten Erklärung bezüglich der ersten Methode wird diese wohl von ihm selbst nicht mehr aufrecht erhalten, und betreffs der anderen genügt es, nochmals auf die Thatsache hinzuweisen, dass das Resultat von vier verschiedenen Faktoren abhängt, nämlich von der Menge des Alkaloids, von der Menge der Jodlösung, von der Menge der Silberlösung und von der Dauer der Einwirkung.

Endlich kommt Kippenberger zu dem Schlusse:

„Dass die Methoden der titrimetrischen Bestimmung der Alkaloide in Form ihrer Jodverbindungen nicht zu den besten analytischen Methoden gehören, gebe ich gerne zu. Ob dieselben gegenüber den anderen bekannten Methoden der quantitativen Bestimmung durch Abscheidung der Alkaloide in unlöslicher Verbindung einen Vorteil gewähren würden, musste mir gleichgiltig sein, da ich es mir zur Aufgabe gestellt hatte, die bei der Einwirkung von Jodlösung auf Alkaloidsalze auftretenden Verhältnisse zu klären, um zu zeigen, dass die bis zur Inangriffnahme meiner Arbeiten litterarisch des öfteren aufgetretene und als solche stets bestätigte Ansicht, dass bei der Einwirkung von Jod auf Alkaloidsalze glatt 2 Aequivalente Jod auf 1 Mol. Alkaloidsalz verbraucht werden, eine unexakte und dementsprechend die im Gebrauch befindliche Bestimmungsmethode der Alkaloide unter Zugrundelegung dieser Zahlen eine unrichtige sei“.

Dann wäre allerdings meine Kritik dieser Methoden und der zu ihrer Begründung angeführten Beispiele nicht erforderlich gewesen. Thatsächlich hat Kippenberger die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittelst titrierter Jodlösung in der von ihm ausgearbeiteten Form als exakte analytische Methode veröffentlicht, und zwar in so bestimmter Form, dass der Leser an ihrem Werte nicht zweifeln konnte. Dass er sich heute über dieselben bescheidener äussert, ist leicht verständlich, falls er indessen trotz der bisherigen Diskussion noch nicht von ihrer völligen Unbrauchbarkeit überzeugt ist, so muss ich darauf verzichten, in wissenschaftlichen Fragen mit ihm zur Uebereinstimmung zu gelangen[1]).

---

[1]) Nachdem jetzt beide Teile in dieser Frage in entsprechender Weise zu Worte gekommen sind, erachten wir diese Angelegenheit für diese Zeitschrift als erledigt. Redaktion.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn.

Von J. Troeger und W. Meine.

Diabetischer Harn bereitet zuweilen bei der quantitativen Bestimmung des Zuckers insofern Schwierigkeiten, als das Kupferoxydul- bezw. hydrat, welches aus dem in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupferoxyd durch Reduktion gebildet wird in der Flüssigkeit so fein verteilt ist, dass ein Absitzenlassen oder Filtrieren unmöglich wird. Derartige Erscheinungen sind wiederholt beobachtet worden und sucht man sie dadurch zu erklären, dass gewisse in dem menschlichen Körper gebildete und vor allem im Harn enthaltene physiologische Stoffe die Abscheidung des Kupferhydroxyduls verhindern. Die Litteratur giebt hierfür reichlich Belege und führt auch Mittel an, die in solchen abnormen Fällen ein rasches Absitzen des Kupferoxyduls bewirken sollen. Die angegebenen Methoden, wie Schütteln mit einigen Tropfen konzentrierter Chlorcalciumlösung, mit Filtrierpapier oder auch schnelles Abkühlen der mit dem Harn gekochten Fehling'schen Lösung führten jedoch bei den von uns speziell untersuchten Proben des diabetischen Harns nicht zum Ziele. Ein schnelles Absitzen ist deshalb notwendig, weil sonst bereits abgeschiedenes Kupferoxydul beim Erkalten wieder in Lösung geht, was eine richtige Bestimmung von vorn herein natürlich ausschliesst. Als daher in solchem abnormen Harn der Zuckergehalt bestimmt werden sollte, liess die übliche Titriermethode vollständig im Stich, selbst als eine bestimmte Menge Zucker zur Erhöhung des Zuckergehaltes hinzugefügt wurde, konnte eine quantitative Bestimmung desselben nicht ausgeführt werden. Der Grund hierfür lag darin, dass bei noch so grossem Verbrauch des diabetischen Harns stets Kupfer in Lösung blieb. Die angestellte Tüpfelreaktion, die behufs Zurückhaltung der suspendierten Oxydulteilchen derart ausgeführt wurde, dass man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf einen über das Ferrocyankaliumpapier gelegten Filtrierpapierstreifen bringt, liess immer noch eine Färbung, die von Kupfer herrührte, deutlich erkennen.

Auffallend war, dass diabetischer Harn, von demselben Kranken herrührend, bei den ersten Untersuchungen, als der Zuckergehalt nahezu 7% betrug, diese Erscheinungen nicht zeigte. Das Schmidt'sche

Verfahren (vergl. Schmidt, pharm. Chemie Bd. II. (2. Auflage), Seite 754), bei dem man eine gewisse Menge Fehling'scher Lösung mit wechselnden Mengen Harn erhitzt, konnte aus dem oben erwähnten Grunde gleichfalls nicht angewandt werden, ebenso die Allihn'sche Methode, bei der infolge des langsamen Filtrierens immer ein Teil Kupfer wieder in Lösung ging. Es blieben somit nur das polarimetrische Verfahren, sowie die Gärungsmethoden übrig.

Polarimetrisch liess sich der Zuckergehalt des Harns allerdings in einigen Fällen bestimmen, doch machte sich meist eine Klärung des Harns notwendig. In diesem speziellen Falle wurde dieselbe dadurch erreicht, dass der Harn zunächst mit einem abgemessenem Volumen Bleiacetatlösung geschüttelt wurde, worauf das Blei durch Behandeln des Harns mit Zinkstaub entfernt wurde und so eine sehr klare Flüssigkeit resultierte. Da einerseits jedoch einem jeden Experten ein Polarisationsapparat nicht immer zur Verfügung steht, andrerseits bei geringen Zuckermengen, zumal bei Anwesenheit von unbekannten physiologischen Stoffen, auch die Resultate etwas fragwürdig erscheinen dürften, so ist diese Methode nicht immer anwendbar oder unter Umständen nicht genügend zuverlässig.

Was die Gärungsmethoden schliesslich anbelangt, so können die hierbei erzielten Werte nur annähernde sein, doch ist aus den weiter angeführten, durch praktische Versuche festgestellten Beispielen ersichtlich, dass in derartigen Fällen, wo ein Polarisationsapparat nicht zur Verfügung steht, immerhin annehmbare Resultate sich ergeben, die für praktische Zwecke, namentlich für fortlaufende Bestimmungen recht brauchbar sind. Dies letztere ist speziell von dem Einhorn'schen Saccharimeter zu sagen, das aus zwei kommunizierenden Röhren besteht, deren eine kugelig aufgeblasen ist und das mit 10 ccm des zu untersuchenden Harns, sowie etwas Hefe und einer Spur Weinsäure, die die Gärung schneller einleitet, beschickt wird. Bei einer Temperatur von 35—40° C. beginnt die Umsetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, welch letztere in dem empirisch kalibrierten Apparate aufgefangen wird. Da dieser Apparat nur Zucker bis 1% anzeigt, so ist der Harn je nach dem spez. Gewicht des Harns vorher in entsprechender Weise zu verdünnen. Im Interesse der Genauigkeit bei dieser Methode sei noch erwähnt, dass das Befreien des Harns von atmosph. Luft durch vorheriges Auskochen sehr zu empfehlen ist, da sonst die durch Gärung gefundenen Werte sich meist als zu hoch herausstellen. Das Ablesen der entwickelten Kohlensäuremenge muss bei einer Temperatur von 20° C. geschehen.

Ein anderes Verfahren gründet sich auf die Bestimmung des spez. Gewichts des Harns vor und nach Ablauf einer eingeleiteten

alkoholischen Gärung. Die Differenz mit einem hier nicht näher abzuleitenden Faktor multipliziert, giebt direkt den Prozentgehalt an. Der Nachteil bei diesem Verfahren liegt darin, dass der Faktor schwankend und relativ gross ist, sodass ein verhältnismässig recht geringer Fehler bei Feststellung der spez. Gewichte durch die Multiplikation erheblich vergrössert wird. Die spez. Gew. müssen ausserdem mittelst eines möglichst grossen Pyknometers recht genau ermittelt werden.

Ein weiteres Gärungs-Saccharimeter ist der Gutzeit'sche Apparat. Derselbe beruht auf demselben Prinzip wie der Einhorn'sche, nur, dass hier die gesamte Kohlensäuremenge über Quecksilber aufgefangen wird und man dann den Zuckergehalt an einer empirisch festgestellten Skala, die bis 10% Zucker anzeigt, abliest. Da hierbei eine sehr minimale Harnmenge (0,5 ccm) zur Bestimmung nur verwandt wird, so ist es notwendig, dass diese auf das Genaueste abgemessen wird. Die Gärung ist ziemlich schnell beendet, während die Genauigkeit absolut keine grössere ist, wie bei den vorhin angeführten Gärungsmethoden.

Da nun, wie eingangs der Abhandlung erwähnt, auf Zucker zu prüfende Harne vorkommen können, bei denen die üblichen gewichtsanalytischen Methoden aus den schon oben angeführten Gründen nicht brauchbar sind, so sind wir bisher nicht im Stande, solche Harne auf Grund einer zuverlässigen Methode auf ihren Zuckergehalt zu untersuchen. Die Ergebnisse der Polarisation und Gärungsmethoden können zwar recht zuverlässige sein, müssen jedoch bei anormalem Harn mit grosser Vorsicht aufgenommen werden, so lange es nicht möglich ist, die Polarisation und die Gärungsmethoden durch irgend eine andere gewichtsanalytische Methode zu kontrollieren. Aus diesem Grunde wurde versucht, ein Verfahren auszuarbeiten, welches es ermöglicht, bei anormalem diabetischen Harn den Zuckergehalt desselben auch dann zu bestimmen, wenn solch diabetischer Harn mit Fehling'scher Lösung gekocht, das Kupferoxydul in sehr fein verteiltem Zustand in der Lösung enthält. Nach folgender Methode gelang es schliesslich nach vielen vergeblichen Versuchen, den Zuckergehalt in solch anormalem Harne zu ermitteln. Verwendet wurde eine modifizierte Fehling'sche Lösung die anstatt der vorgeschriebenen 173 g Seignettesalz 100 g Glyzerin im Liter enthielt. Der Kupfergehalt dieser Lösung wurde gewichtsanalytisch ermittelt und zwar in der Weise, dass in einem aliquoten Teil der Lösung nach dem Ansäuern derselben das Kupfer in Form von Halbschwefelkupfer bestimmt wurde. Der Ersatz des Seignettesalzes durch Glyzerin ist aus dem Grunde nötig, weil die Säure eine Abscheidung von Weinsteinkrystallen bewirkt und diese durch Auswaschen von dem Schwefelkupferniederschlag nicht zu trennen sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn wurden jedesmal 60 ccm der glyzerinhaltigen Kupferlösung verwendet, welche in einer Porzellanschale mit 5—20 ccm Harn (je nach dem Zuckergehalt) 15 Minuten lang erhitzt wurden. Der heisse Schaleninhalt wurde alsdann in einen Mafskolben (100 ccm) gespült und aufgefüllt bis zur Marke, die für die Temperatur 45⁰ C. eingestellt war. Diese Mischungstemperatur von 45⁰ C., auf welche die korrigierte Marke des Kolbens Bezug hat, wurde durch eine Reihe von empirischen Versuchen ermittelt. Der warme Inhalt des Kolbens, der das Kupferoxydul in sehr fein verteilter Form suspendiert enthält, wird hierauf mit Talkum kräftig durchgeschüttelt und dann, um ein schnelles Filtriren zu ermöglichen, gleichzeitig durch zwei dichte Filter filtriert. Ein Teil des erkalteten Filtrats wurde abgemessen, hierin der Kupfergehalt in der oben beschriebenen Weise bestimmt und schliesslich auf die Gesamtmenge, 100 ccm, umgerechnet. Zieht man nun diesen Kupfergehalt von der in den angewandten 60 ccm enthalten gewesenen Kupfermenge ab, so erhält man diejenige Kupfermenge, welche von dem Harnzucker reduziert worden ist. Mit Hilfe der Allihn'schen Tabellen lässt sich leicht die in dem abgemessenen Volum Harn enthaltene Zuckermenge und somit der Prozentgehalt des Harnes an Zuker feststellen.

In nachstehender Tabelle sind die verschiedenen Werte verzeichnet, welche bei der Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn nach der eben beschriebenen gewichtsanalytischen Methode, sowie der Polarisationsmethode und den Gärungsmethoden erhalten worden sind.

	Gewichtsanalytische Methode m. mod. Fehl. Lösung	Gärungsmethode nach Einhorn	Gärungsmethode (Diff. d. spez. Gew.)	Polarisationsmethode
I.	1,36	1,40	1,34	1,41
II.	0,86	0,89	0,87	0,90
III.	0,79	0,79	—	—
IV.	0,60	0,63	—	—

Zur weiteren Kontrolle der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Methode wurde in Zuckerlösungen von bekanntem Gehalt der Zucker mittelst der neuen gewichtsanalytischen Methode und gleichzeitig nach den beiden angeführten Gärungsmethoden bestimmt.

Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der an verschiedenen Proben erhaltenen Werte.

	pCt.-Geh. d. wäss. Zuck.-Lösung	Gewichtsanalyt. Methode	Einhorn	Pyknometer
I.	1,0025	0,9985 %	1,00 %	1,012 %
II.	0,9987	1,0015 %	0,98 %	—
III.	0,8783	0,869 %	—	—

Schliesslich wurden normale Harne noch mit wechselnden Mengen Traubenzuckers versetzt und analysiert.

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Werte verzeichnet.

	pCt. Zucker d. Harns	Gewichtsanalytische Methode	Einhorn
I.	0,2370	0,2395	0,25
II.	0,9528	0,9530	0,96
III.	2,9850	2,9880	3,1.

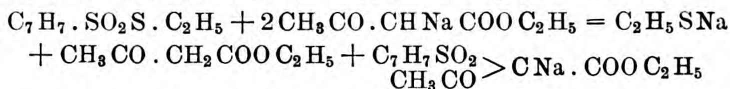
Ueber alkylthiosulfonierte Acetessigester.

Von J. Troeger und E. Ewers.

Wie bereits R. Otto und A. Rössing[1]) nachgewiesen haben, lässt sich durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Chloracetessigester nicht der phenylsulfonierte Acetessigester darstellen, sondern es resultiert dabei nur Phenylsulfonessigsäureester, während die saure Reaktion der Reaktionsflüssigkeit nach beendeter Umsetzung deutlich für eine Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetessigester spricht. R. Otto und A. Rössing erhielten bei ihren Versuchen den Phenylsulfonessigsäureester, der aus Aether in gut ausgebildeten Prismen vom Smp. 41—42° gewonnen wurde. Als wir diese Versuche wiederholten, zeigte sich, dass bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf Chloracetessigester unter Sauerwerden der Reaktionsflüssigkeit sich nur sulfonierte Essigester bilden. So lieferte beispielsweise benzolsulfinsaures Salz und Chloracetessigester den von Otto beschriebenen Phenylsulfonessigester, dessen Schmelzpunkt sich bei ca. 43° ergab und der bei der Analyse 13,94% S lieferte, entsprechend der Formel $CH_2(SO_2C_6H_5)\,COOC_2H_5$, welche 14,04% S verlangt, während ein phenylsulfonierter Acetessigester $CH_3CO.CH(SO_2C_6H_5).COOC_2H_5$ einen Schwefelgehalt von 11,8% fordert. Wie die oben zitierte Abhandlung zeigt, blieben auch alle anderen Versuche, die R. Otto und A. Rössing anstellten, um zu einem sulfonierten Acetessigester zu gelangen, ohne Erfolg. In der Litteratur liegen weitere Versuche vor, die bezwecken, durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Chloracetessigester zu einem Thiophenylacetessigester zu gelangen. Sowohl die Versuche von A. Hantzsch[2]) als auch von

[1]) R. Otto und A. Rössing, Ber. **23**, 752.
[2]) A. Hantzsch, Ber. **19**, 1297.

W. Authenrieth[1]) sprechen für die Nichtexistenz eines Thiophenylacetessigester, während allerdings R. Otto und A. Rössing[2]) einen derartigen Ester beschreiben, dessen Analyse jedoch nicht für besondere Reinheit sprechen dürfte. Neuerdings liegt nun eine Arbeit von Elmer. P. Kohler und Margaret. B. Mac-Donald[3]) vor, welche die Reaktion zwischen Sulfochloriden und Metallderivaten der Ketoester zum Gegenstand hat und die eben so wenig zu dem gewünschten Resultate führte, wie frühere Versuche, die der eine von uns über denselben Gegenstand ausgeführt hat und die, da sie nicht in dem geplanten Sinne erfolgten, unveröffentlicht geblieben sind. Die obengenannten Forscher liessen p. Toluolsulfonchlorid auf Natracetessigester einwirken. Die Reaktion verlief ziemlich kompliziert und lieferte unter Bildung von Natriumsulfinat Diacetbernsteinsäureester, Acetessigester, Chloracetessigester etc., während p. Toluolsulfonacetessigester nicht isoliert werden konnte. In kleiner Menge erhielten jedoch die genannten Forscher die Natriumverbindung dieses Esters, als sie p. Toluolthiosulfonsäureester auf Natracetessigester reagieren liessen. Der Prozess verlief hierbei im Sinne nachstehender Gleichung:



$$C_7H_7.SO_2S.C_2H_5 + 2\,CH_3CO.CHNa\,COO\,C_2H_5 = C_2H_5SNa$$
$$+ CH_3CO.CH_2COO\,C_2H_5 + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_7H_7SO_2}{CH_3CO}\!>CNa.COO\,C_2H_5$$

In der Hauptsache allerdings entsteht auch hier Diacetbernsteinsäureester. Die Natriumverbindung ist nur sehr wenig beständig und zerfällt leicht in Essigsäure und Natriumtoluolsulfonessigester.

Alle diese Beobachtungen zeigen zur Genüge, dass alkylsulfonierte Acetessigester bisher noch nicht erhalten wurden oder dass ihre Bildung überhaupt ausgeschlossen ist, während doch einfachere Ketonderivate wie Sulfonketone von der Formel $CH_3COCH_2SO_2R$., wie aus der Litteratur ersichtlich ist, sich leicht darstellen lassen.

Um so auffallender waren uns daher die Versuchsresultate der nachstehenden Arbeit, bei der wir an Stelle der sehr beständigen sulfinsauren Salze die nicht allzubeständigen thiosulfonsauren Salze auf den α-Chloracetessigester einwirken liessen. Wir konnten gerade das Umgekehrte feststellen, was bisher von sulfinsauren Salzen und Ketonderivaten bekannt ist. Thiosulfonsaure Salze reagieren mit Chloraceton, liefern aber keine beständigen Verbindungen, während sie mit α-Chloracetessigester wohlcharakterisierte, ausgezeichnet

---

[1]) W. Authenrieth, B. **24**, 165.

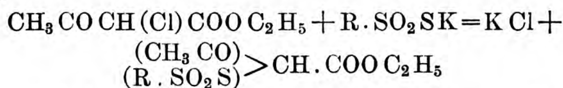
[2]) R. Otto und A. Rössing, B. **23**, 757 und B. **24**, 686.

[3]) Elmer. P. Kohler und Margaret. B. Mac-Donald, Amer. Chem. J. **22**, 227—239.

krystallisierende Produkte lieferten. Als wir auf Chloraceton eine alkoholische Lösung von β-naphtalinthiosulfonsaurem Salz bei Wasserbadtemperatur reagieren liessen, trat sehr bald Abscheidung von Chloralkali ein. Es konnte dann auch ein Reaktionsprodukt isoliert werden, aber bei den Krystallisationsversuchen scheint teilweise Zersetzung einzutreten. Wir haben schliesslich einen kleinen Teil reinigen können und gelangten dabei zu Nadeln vom Smp. 118°, deren Analyse **63,49%** C, **4,77%** H und **13,17%** S ergab. Der erwartete Körper $CH_3CO\,CH_2S\,.\,SO_2C_{10}H_7$ würde aber verlangen C=55,7%, H=4,28% und S=22,8%. Einigermassen stimmende Werte würde die obige Analyse nur auf die Formel $CH_3CO\,.\,CH_2\,.\,SO_2C_{10}H_7$ liefern, welche fordert C=**62,9**%, H=**4,8**%, S=**12,8**%. Es könnte aber, wie aus der Analyse ersichtlich ist, in dem bei 118° schmelzenden Produkte nur ein Spaltungsprodukt des gewünschten Derivates vorliegen. Ein β-Naphtylsulfonaceton[1]) aber von der Formel $CH_3CO\,CH_2SO_2C_{10}H_7$ ist ausgeschlossen, da dasselbe bereits von dem einen von uns in Gemeinschaft mit F. Bolm dargestellt ist und den Smp. 130° zeigt, während das analysierte Produkt bei 118° schmilzt. Aehnliche Resultate lieferte auch die Umsetzung von Chloraceton und p-Toluolthiosulfonsaurem Salz. Nachdem diese Versuche so wenig erfreuliche Resultate geliefert hatten, war es sehr auffallend, dass der Chloracetessigester, der als Karboxäthylverbindung des Monochloracetons angesehen werden muss, mit thiosulfonsauren Salzen so glatt reagiert und dabei mit ganz vorzüglicher Ausbeute in verhältnismässig kurzer Zeit Körper von prächtiger Krystallisationsfähigkeit liefert. Ein eigentliches Sauerwerden der Reaktionsflüssigkeit, wie wir es bei der Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf Chloracetessigester beobachten konnten, trat hierbei nicht ein. Allerdings ist eine ganz schwach saure Reaktion zu konstatieren, doch zeigte diese in demselben Maſse der von uns angewandte Chloracetessigester und dürfte diese Reaktion wohl auf eine partielle Zersetzung des letzteren zurückzuführen sein.

Wie die nachstehende Versuchsreihe zeigt, reagieren Chloracetessigester und die thiosulfonsauren Salze im Sinne der allgemeinen Gleichung.

$$CH_3CO\,CH(Cl)COO\,C_2H_5 + R\,.\,SO_2SK = K\,Cl +$$



$$\begin{matrix}(CH_3\,CO)\\(R\,.\,SO_2S)\end{matrix}\!>CH\,.\,COO\,C_2H_5$$

Die hierbei resultierenden alkylthiosulfonierten Acetessigester sind sehr gut krystallisierende Verbindungen, in denen, wie verschiedene von uns angestellte Versuche ergaben, der Charakter des Ketonesters

[1]) J. pr. Chem. (2) 55, 399.

wesentlich abgeschwächt zu sein scheint durch den Eintritt der Thiosulfongruppe.

Benzolthiosulfonsaures Kalium und α-Chloracetessigester.

Aequimolekulare Mengen der beiden Komponenten lässt man in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, indem man von dem thiosulfonsauren Salze am besten einen kleinen Ueberschuss anwendet und zu der in der Wärme dargestellten alkoholischen Lösung des Salzes den Ester fügt. Nach wenigen Minuten schon beginnt die Abscheidung von Chlorkalium. Der Prozess wird durch 1—2 stündiges Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit bei Wasserbadtemperatur zu Ende geführt, alsdann die alkoholische, von Chlorkalium getrennte Lösung möglichst von Alkohol durch Abdunsten befreit und das Reaktionsprodukt schliesslich mit Wasser ausgefällt. Das durch Wasserzusatz abgeschiedene gelbe Oel erstarrt allmählich beim Stehen in der Kälte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Produkt gereinigt. Man erhält so gut ausgebildete kompakte weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 55—56° liegt. In Wasser ist der gebildete Körper unlöslich, löslich hingegen in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine blutrote Färbung.

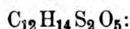
Dass in dem Reaktionsprodukte der Phenylthiosulfonacetessigester von der Formel $CH_3CO \cdot CH(S \cdot SO_2C_6H_5)COOC_2H_5$ vorliegt, beweisen die nachstehenden Analysen.

Analysen.

I. 0,1758 g Substanz gaben 0,3040 g CO_2, entsprechend 0,08291 g C = 47,16 % C und 0,0666 g H_2O, entsprechend 0,0074 g H = 4,2 % H.

II. 0,1940 g Substanz gaben 0,3355 g CO_2, entsprechend 0,0915 g C = 48,06 % C und 0,0726 g H_2O, entsprechend 0,00806 g H = 4,23 % H.

III. 0,2481 g Substanz gaben 0,3912 g $BaSO_4$, entsprechend 0,05370 g S = 21,65 % S.



Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_5$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144	= 47,68 %	47,16 %	48,06 %	—
H_{14}	= 14	= 4,65 „	4,2 „	4,23 „	—
S_2	= 64	= 21,19 „	—	—	21,65 %
O_5	= 80	= 26,49 „	—	—	—
	302	100,01 %			

p. Toluolthiosulfonsaures Kalium und α-Chloracetessigester.

Die Umsetzung der beiden Komponenten sowie die Verarbeitung des bei der Umsetztung resultierenden Reaktionsproduktes erfolgt analog

der obigen Beschreibung. Wasser scheidet auch hier aus der vom Alkohol möglichst befreiten Reaktionsflüssigkeit den thiosulfonierten Ester zunächst als Oel ab. Bleibt das Oel, welches soweit als möglich mechanisch von der wässerigen Flüssigkeit getrennt ist, ruhig sich selbst überlassen, so geht das Oel allmählich in prachtvolle rhombische Tafeln über. Auch aus Alkohol erhält man prachtvolle glasglänzende Krystalle von beträchtlicher Grösse. Die Krystalle schmelzen bei 62 — 63°, lösen sich in Aether und Alkohol, sind hingegen unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

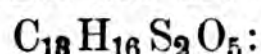
Dass in dem erhaltenen Produkte ein p. Tolylthiosulfonierter Acetessigester von der Formel $(C_7H_7SSO_2)CH(COCH_3)COOC_2H_5$ vorliegt, beweisen die nachstehenden Analysen.

Analysen.

I. 0,2179 g Substanz gaben 0,3962 g CO_2, entsprechend 0,10805 g C = 49,58 % C und 0,0994 g H_2O, entsprechend 0,011044 g H = 5,06 % H.

II. 0,1754 g Substanz gaben 0,3144 g CO_2, entsprechend 0,085745 g C = 48,88 % C und 0,0750 g H_2O, entsprechend 0,008333 g H = 4,75 % H.

III. 0,2500 g Substanz gaben 0,3802 g $BaSO_4$, entsprechend 0,052216 g S = 20,88 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
 $C_{18}H_{16}S_2O_5$:	I.	II.	III.
C_{13} = 156 = 49,37 %	49,58 %	48,88 %	—
H_{16} = 16 = 5,07 „	5,06 „	4,75 „	—
S_2 = 64 = 20,25 „	—	—	20,88 %
O_5 = 80 = 25,31 „	—	—	—
316 100,00 %			

Als wir das oben erwähnte Produkt wiederholt darstellten, zeigte sich, dass beim längeren Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung die letztere eine dunkle Färbung annahm und das zunächst ölig abgeschiedene Reaktionsprodukt nur teilweise krystallinisch erstarrte. Bei einzelnen Versuchen war sogar der ölig bleibende Anteil die Hauptmenge und Krystalle konnten nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Dass auch in all diesen Fällen die in grösserer oder geringerer Menge abgeschiedenen Krystalle den tolylthiosulfonierten Acetessigester darstellten, beweist einerseits der Schmelzunkt, der sich zu 62° ergab, sowie auch andererseits eine ausgeführte Schwefelbestimmung solcher Krystalle.

Analyse.

0,3882 g Substanz gaben 0,5680 g $BaSO_4$, entsprechend 0,07801 g S = 20,09 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{16}S_2O_5$:	Gefunden:
S = 20,25 %	20,09 % S.

Es lag nun im ersten Augenblicke die Vermutung nahe, dass wir es in dem öligen Anteile des Reaktionsproduktes mit einer dem krystallinischen Anteile isomeren Modifikation zu thun hätten. Hierfür sprach die blutrote Färbung, welche die alkoholische Lösung des öligen Anteiles mit Eisenchlorid genau so wie der feste Ester zeigte. Andererseits war allerdings die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in dem öligen Anteile ein tolylthiosulfonierter Essigester vorläge, das also bei dem längeren Erhitzen die Acetylgruppe abgespalten worden wäre und wir es mit einem analogen Produkte zu thun haben würden, wie es die Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf Chloracetessigester ergiebt. Doch auch diese Ansicht erwies sich als irrig, denn als wir einen toluolthiosulfonierten Essigester darstellten, konnten wir mit Eisenchlorid keine Rotfärbung erhalten. Wir haben schliesslich zu wiederholten Malen derartige ölige Anteile analysiert und gelangten hierbei zu sehr auffallenden Resultaten. Ein Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen keine Spur von Krystallen abschied, sich als vollständig chlorfrei erwies, also auch keinen unveränderten Chloracetessigester enthielt, gab bei zwei an demselbem Produkte ausgeführten Analysen 18,40 und 18,78% S. Ein zweites Produkt wurde gleichfalls analysiert und gab 19,53% S., ein drittes Produkt schliesslich sogar 21,18% S. Von dem ersten und dem letzten Produkte wurde ausserdem noch eine Elementaranalyse ausgeführt und wurde in dem einen Falle gefunden C = 51,99%, H = 5,26%, im anderen Falle C = 51,47% und H = 5,11%. Aus all diesen Zahlen ergiebt sich, dass in dem öligen Anteile ein einheitliches Produkt nicht vorliegt und dass wir es nur mit einem durch zu langes Erhitzen gebildeten Spaltungsprodukt zu thun hatten.

Ueber die Natur dieses öligen Spaltungsproduktes konnten wir keinen Aufschluss erhalten, da alle in dieser Richtung angestellten Versuche negativ verliefen. Wohl aber konnten wir konstatieren, dass einzig und allein das zu lange Erhitzen zu dem öligen Produkte geführt und die Ausbeute an dem eigentlichen Reaktionsprodukte herabgedrückt hatte. Als wir bei weiteren Versuchen p-toluolthiosulfonsaures Salz und Chloracetessigester nur kurze Zeit, etwa ¼ bis ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzten, war vollständige Umsetzung eingetreten und wir erzielten, nachdem wir die alkoholische Lösung von dem ausgeschiedenen Chlornatrium durch Filtrieren getrennt, beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung eine nahezu quantitative Ausbeute. Die Krystalle waren ausserordentlich rein, zeigten fast gar keine Färbung und erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch mit dem oben beschriebenen Ester. Um nun zu ermitteln, ob allein das zu

lange Erwärmen die Bildung des öligen Anteiles bewirkt hatte, haben wir zu verschiedenen Zeiten Proben gezogen und konnten hierbei konstatieren, dass nach halbstündigem Erhitzen ein Produkt von grosser Reinheit ohne jedwede Spur eines öligen Anteiles resultierte, während nach mehrstündigem Erhitzen ölige Beimengungen auftraten, die sich mit zunehmendem Erwärmen wesentlich vermehrten: Für eine gute Ausbeute ist daher ein kurzes Erwärmen nötig und empfiehlt es sich, auch das Produkt durch langsames Abdunsten des Alkohols zu isolieren.

Versuche, die wir mit o-toluolthiosulfonsaurem Salz und Chloracetessigester ausführten, ergaben einen öligen Ester. Das Reaktionsprodukt war ein braungefärbtes dickes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium und α-Chloracetessigester.

Lässt man die Komponenten in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheidet nach vollendeter Umsetzung Wasser ein öliges Reaktionsprodukt ab, das allmählich erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol lässt sich das Produkt reinigen und liefert gut ausgebildete Krystalle vom Smp. 82°. In Alkohol und Aether ist dieser Ester leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung des Esters eine blutrote Färbung.

Dass in dem erhaltenen Reaktionsprodukte ein β-Naphtylthiosulfonierter Acetessigester von der Formel $CH_3CO(C_{10}H_7SO_2S)CHCOOC_2H_5$ vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen:

I. 0,1699 g Substanz gaben 0,3404 g CO_2, entsprechend 0,092836 g C = 54,64 % C und 0,0707 g H_2O, entsprechend 0,007855 g H = 4,62 % H.

II. 0,1794 g Substanz gaben 0,2453 g $BaSO_4$, entsprechend 0,03369 g S = 18,77 % S.



Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}S_2O_5$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192	= 54,54 %	54,64 %	—
H_{16}	= 16	= 4,54 „	4,43 „	—
S_2	= 64	= 18,18 „	—	18,77 %
O_5	= 80	= 22,73 „	—	—
	352	99,99 %		

Bei dem β-Naphtylthiosulfonierten Acetessigester konnten ölige Beimengungen nicht erkannt werden, die als etwaige Spaltungsprodukte des Esters hätten in analoger Weise wie bei dem Versuche in der Tuluolreihe entstehen können. Bei verschiedenen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen wurde das Reaktionsprodukt zunächst zwar

immer ölig erhalten, doch erstarrte es sehr bald und lieferte nach dem Umkrystallisieren nur das oben beschriebene krystallinische Produkt vom Schmelzpunkt 82°, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entsprach.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium und α-Chloracetessigester.

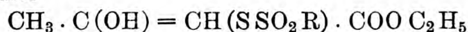
Als die alkoholische Lösung der beiden Komponenten auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat fast sofort unter Gelbfärbung der Flüssigkeit starke Chlorkaliumabscheidung ein. Das durch Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt ist ein dunkles Oel, das allmählich erstarrt und, aus Methylalkohol umkrystallisiert, kompakte glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 89—90° liefert, die in alkohoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung geben.

Analyse.

0,2400 g Substanz gaben 0,3194 g $BaSO_4$ = 0,043866 g S = **18,28** % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}S_2O_5$:	Gefunden:
S = 18,18 %	S = 18,28 %.

Alle die beschriebenen thiosulfonierten Acetessigester geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid blutrote Färbungen und unterscheiden sich hierdurch sehr wesentlich von den thiosulfonierten Essigestern, deren alkoholiche Lösungen mit Eisenchlorid keinerlei Färbung zeigen. Wir haben nun versucht, Derivate von diesen thiosulfonierten Acetessigestern darzustellen und haben zu diesem Zwecke versucht, dieselben mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin umzusetzen. Alle diese Versuche verliefen jedoch negativ, so dass es sehr wahrscheinlich erscheint, dass in diesen thiosulfonierten Estern die Ester in der Enol- und nicht in der Ketol-Form vorliegen, so dass also die eigentliche Konstitutionsformel dieser Ester eher der nachstehenden Formel



$$CH_3 \cdot C(OH) = CH(SSO_2R) \cdot COOC_2H_5$$

entsprechen dürfte.

Da, wie oben schon bemerkt, es nicht gelingt, eine Sulfongruppe (SO_2R) in den Acetessigester einzuführen, indem bei allen diesen Versuchen die Abspaltung der Acetylgruppe eintritt und die Bildung von sulfonierten Essigsäureestern zur Folge hat, so haben wir zum Vergleich auch eine Reihe thiosulfonierter Essigester dargestellt, indem wir in alkoholischer Lösung thiosulfonsaure Salze auf Chloressigester reagieren liessen. Wir gelangten so zu dicköligen, mehr oder weniger gefärbten Reaktionsprodukten, deren Reindarstellung grosse Schwierigkeiten bereitet. So erhielten wir beispielsweise, als wir β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium mit Chloressigsäureäthylester reagieren liessen,

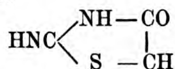
ein in Wasser unlösliches dickes gelbes Oel, dessen Analyse **22,12%** S lieferte; bei einem zweiten Versuche wurde ein goldgelbes, dickliches, vollständig chlorfreies Oel erhalten, dessen Analyse **22,01%** S und **55,8%** C, **4,38%** H ergab. Eine zweite Elementaranalyse lieferte nahezu die gleichen Werte, nämlich **55,86%** C und **4,28%** H. Weder Schwefel noch Kohlenstoffgehalt stimmen aber auf die Formel CH_2 $(SSO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$, denn dieselbe verlangt C=54,2%, H=4,51% und S=20,64%. Zu ganz ähnlichen Resultaten kamen wir, wenn wir andere thiosulfonsaure Salze auf Chloressigester reagieren liessen. Da wir vermuteten, wir würden eventuell zu festen thiosulfonierten Estern gelangen, wenn wir an Stelle von Chloressigsäureäthylester die entsprechenden Methyl- oder Amylester anwenden würden, so haben wir auch die Umsetzung dieser Ester mit thiosulfonsauren Salzen geprüft. Aber auch hier konnten nur dicke ölige Produkte erzielt werden, deren Analysen selten ein nur annähernd befriedigendes Resultat ergaben. So war beispielsweise der p-Toluolthiosulfonessigsäureamylester ein dickes Oel von gelber Farbe, dessen Analyse **20,8%** S ergab, während die Formel $CH_2(SSO_2C_7H_7)COOC_5H_{11}$ einen Schwefelgehalt von 20,25% fordert. Der auf analogem Wege dargestellte β-Naphtalinthiosulfonessigsäureamylester gab ein dunkelgelbes dickes Oel, dessen Schwefelgehalt zu 17,05 und 17,19% gefunden wurde, während die Formel 18,18% S verlangt. Der p-Toluolthiosulfonessigsäuremethylester bildete ein dunkelgelbes dickliches Oel, dessen Analyse 24,32% S ergab, während die Formel $CH_2(SSO_2C_7H_7)$ $COOCH_3$ 24,8% S verlangt. Die analoge β-Naphtalinverbindung war gleichfalls ölig und lieferte wieder einen zu hohen Schwefelgehalt bei der Analyse. Da uns an der Reingewinnung dieser Ester wenig gelegen sein konnte, so haben wir uns mit diesen thiosulfonierten Essigestern nicht eingehender beschäftigt und erwähnen ihre Darstellung und Eigenschaften nur, um diesen auffallenden Unterschied in den physikalischen Eigenschaften der thiosulfonierten Essigester und Acetessigester mehr hervortreten zu lassen.

Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren.

Von G. Frerichs und H. Beckurts.

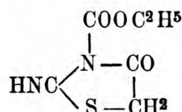
Das weitere Studium der Rhodanessigsäuren hat uns gelehrt, dass die Verbindung, welche wir als Isorhodanacetamid beschrieben

haben,[1]) und welche wir für bisher noch nicht bekannt hielten, bereits früher von Miolati [2]) dargestellt und unter dem Namen Sulfocyanacetamid beschrieben worden ist. Miolati hat die Konstitution dieser Verbindung richtig erkannt und führt auch bereits die Umlagerung derselben bei der Behandlung mit Ammoniak an. Dem Produkte dieser Umlagerung, sowie auch dem aus dem Rhodanessigester mit Ammoniak entstehenden Körper schreibt Miolati im Gegensatz zu uns nicht die Formel eines normalen Rhodanacetamids zu, sondern diejenige des Thiohydantoins



Die Richtigkeit dieser Annahme können wir nach unseren neuen Versuchen vollkommen bestätigen. Es liegt in dieser Verbindung thatsächlich Thiohydantoin vor, welches sich durchaus ebenso verhält, wie das auf andere Weise, aus Thioharnstoff und Chloressigsäure oder aus Chloracetylharnstoffen und Rhodankalium[3]) dargestellte Thiohydantoin.

Unsere Versuche haben nun ferner ergeben, dass auch die übrigen Verbindungen, welche wir für Derivate der normalen Rhodanessigsäure ansahen, die normalen Rhodanacetylurethane und Rhodanacetylharnstoffe, ebenfalls Abkömmlinge des Thiohydantoins sind. So z. B. besitzt die als normales Rhodanacetyläthylurethan bezeichnete Verbindung, welche beim Kochen von Isorhodanacetylurethan mit Wasser entsteht, folgende Formel:



und ist als Thiohydantoinkarbonsäureäthylester zu bezeichnen. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Formel konnten wir dadurch erbringen, dass es uns gelang, dieselbe Verbindung aus Thiohydantoin und Chlorkohlensäureäthylester darzustellen.

Wir lösten Thiohydantoin in alkoholischer Kalilauge und einer reichlichen Menge Alkohol und fügten zu der auf etwa 50° abgekühlten Lösung Chlorkohlensäureester im Ueberschuss, wodurch sofort Ausscheidung von Chlorkalium veranlasst ward. Darauf wurde soviel Wasser hinzugefügt, dass das Chlorkalium sich wieder auflöste und

---

[1]) Diese Zeitschrift 1900, 238, 14.

[2]) Chem. Zentralbl. 1893, 1, 640; Berl. Ber. 26, IV, 324.

[3]) Arch. d. Pharm. 1899, 237, 313.

dann die Flüssigkeit bei gelinder Wärme langsam verdunstet. Es schieden sich allmählich kleine, aus sehr feinen Nadeln bestehende Warzen aus, welche aus Wasser umkrystallisiert, völlig dem aus Isorhodanacethylurethan dargestellten Körper glichen. Wie bei diesem, trat beim Erhitzen gegen 160° Bräunung ein, während der Schmelzpunkt ebenfalls bei 174° lag.

Die Schwefelbestimmung des aus Thiohydantoin dargestellten Körpers ergab folgende Zahlen:

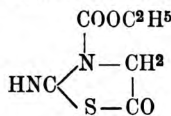
0,1913 g gaben 0,239 g $BaSO^4$ = 0,03282 g S = 17,15 % S. Berechnet für die Formel $C^6H^8N^2SO^3$ = 17,02 % S.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich mit Sicherheit, dass die normalen Rhodanacetylurethane Abkömmlinge des Thiohydantoins sind, und in analoger Weise darf man wohl auch die normalen Rhodanacetylharnstoffe zu diesen Verbindungen rechnen.

Die in der Arbeit von Frerichs (d. Zeitschr. 237 (1899) 304) für diese Verbindungen angegebenen Formeln und Namen sind also in folgender Weise abzuändern:

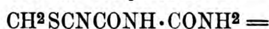
Rhodanacetyläthylurethan = Thiohydantoinkarbonsäureäthylester

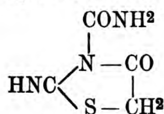

$CH^2SCNCONHCOOC^2H^5$



Rhodanacetylamylurethan = Thiohydantoinkarbonsäureamylester

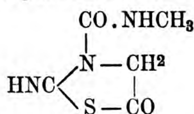
Rhodanacetylharnstoff = Thiohydantoinkarbamid


$CH^2SCNCONH \cdot CONH^2$ =



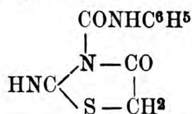
Rhodanacetylmethylharnstoff = Thiohydantoinkarbomethylamid


$CH^2SCNCONH.CONH.CH^3$



Rhodanacetylphenylharnstoff = Thiohydantoinkarbanilid


$CH^2SCNCONHCONHC^6H^5$



Diese Formeln erklären ebenso gut wie die der normalen Rhodanacetylverbindungen die Bildung der Thioglycolsäure bei der Verseifung durch Laugen, da das Thiohydantoin auf diese Weise ja ebenfalls

Thioglycolsäure liefert. Die Verseifung dieser Verbindungen geht aber auch nicht so leicht vor sich, wie bei den gewöhnlichen Säureamiden und ähnlichen Verbindungen. In kalten Laugen sind sie zwar leicht löslich, werden aber durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Auch dieses Verhalten wird durch die Annahme der Thiohydantoinformeln gut erklärt. Ferner erklären diese sehr gut die Bildung von Senfölessigsäure bei der Behandlung der Körper mit rauchender Salzsäure, denn das Thiohydantoin verhält sich ebenso.

Schliesslich ist durch vorstehende Ausführungen auch die Erklärung dafür gegeben, dass es uns nicht gelang, die Ester der Isorhodanessigsäure in diejenigen der normalen Säure zu verwandeln. Es existiert höchst wahrscheinlich überhaupt keine normale Rhodanessigsäure und keine Verbindung derselben. Die Amide, Anilide und ähnliche Verbindungen der Isorhodanessigsäure sind dagegen einer molekularen Umlagerung fähig, wobei Thiohydantoine entstehen. So erhielten wir bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid das bekannte Phenylthiohydantoin vom Schmelzpunkt 178°. Weitere Versuche über die Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilide sind in Arbeit, worüber wir demnächst berichten werden.

Zum Schluss möchten wir noch bemerken, dass sich bei der Darstellung des als Ausgangsmaterials nötigen Thiohydantoins aus Chloracetylharnstoff und Rhodankalium in wässeriger Lösung ziemlich beträchtliche Mengen des jetzt als Thiohydantoinkarbamid zu bezeichnenden Körpers bildeten, während Frerichs (diese Zeitschrift 237, 321) diesen Körper nur bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel erhielt. Es mag dies an den Mengenverhältnissen der angewendeten Komponenten liegen, da Frerichs nur von 10 g Chloracetylharnstoff ausging, während wir jetzt auf einmal 60 g desselben in Arbeit nahmen. Die Menge des hierbei erhaltenen Thiohydantoinkarbamids betrug etwa 6 g.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

134. Ueber einige Ketonbasen.[1])

Von Ernst Schmidt.

E. Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin.

Von H. Hartong van Ark.[2])

Das Einwirkungsprodukt des Bromacetophenons auf Pyridin ist bereits früher von Bamberger[3]) dargestellt und analysiert worden. Ich habe die Untersuchung dieses bisher nur nebensächlich studierten Körpers wieder aufgenommen, um das Oxim dieser Ketonbasen einer ähnlichen Prüfung zu unterwerfen, wie es von E. Schmidt und seinen Schülern (l. c.) für andere Ketoxime geschehen ist.

Pyridinacetophenonbromid: $C^5H^5N{<}^{Br}_{CH^2 - CO - C^6H^5} + H^2O$
(Pyridinphenacylbromid)

Die Darstellung dieser Verbindung gelangte im wesentlichen nach den Angaben von Bamberger zur Ausführung, indem Pyridin und Bromacetophenon in äquivalenten Mengen in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion versetzt wurden. Nach 24 stündigem Stehen schied sich das Pyridinacetophenonbromid als weisse, krystallinische Masse aus, die nach dem Abpressen leicht durch Umkrystallisieren aus starkem Alkohol gereinigt werden konnte. Aus der nur schwach gelb gefärbten Aetherlösung konnte durch freiwillige Verdunstung eine weitere Menge derselben Verbindung gewonnen werden. Das Pyridinacetophenonbromid resultierte auf diese Weise in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, welche beim Aufbewahren im Exsiccator verwitterten. Bamberger erhielt diese Verbindung aus Aether-Alkohol in wasserfreien, lichtbrechenden, stark glänzenden, feinen Prismen. In Wasser und in verdünntem Alkohol ist das Pyridinacetophenonbromid leicht löslich, schwerer löst es sich in starkem Alkohol, fast garnicht in Aether. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 198° C.

---

1) Vergl. dieses Archiv 1898, 334, 580, 635 u. 1899, 222.
2) Inauguraldissertation, Marburg 1897.
3) Ber. d. chem. Ges. 1887, 3344.

1,9092 g der Verbindung verloren bei 100° 0,1148 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{12}NOBr + H^2O$:
H^2O. 6,01	6,08.

1. 0,2085 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,1409 g AgBr.
2. 0,23991 g „ „ 100° „ „ „ 0,4916 g CO^2 u. 0,0981 g H^2O.
3. 0,2338 g der bei 100° „ „ „ nach Will-Varrentrapp eine Ammoniakmenge, die 8,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure sättigte.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{13}H^{12}NOBr$:
Br.	28,75	—	—	28,77
C.	—	56,08	—	56,11
H.	—	4,55	—	4,31
N.	—	—	4,85	5,04.

Pyridinacetophenonchlorid: $C^5H^5N{<}^{Cl}_{CH^2—CO—C^6H^5}+H^2O$.
Durch Umsetzung obigen Bromids mit Chlorsilber und Umkrystallysieren des Verdampfungsrückstandes aus starkem Alkohol resultierten farblose, krystallwasserhaltige Krystalle, die nach dem Trocknen bei 100° bei 196—198° C. schmolzen.

0,257 g der Verbindung verloren bei 100° 0,0181 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{12}NOCl + H^2O$:
H^2O. 7,01	7,15.

0,1928 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,1389 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{12}NOCl$:
Cl. 15,19	15,20.

Platindoppelsalz: $[C^{13}H^{12}NOCl]^2PtCl^4$. Aus siedendem Wasser unkrystallisiert: kleine, orangefarbene Blättchen, bei 229—231° C. schmelzend.

0,2369 g dieses Salzes enthielten 0,057 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C^{13}H^{12}NOCl]^2PtCl^4$:
Pt. 24,06	24,08.

Golddoppelsalz: $C^{13}H^{12}NOCl, AuCl^3$. Aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert: gelbe, bei 174° C. schmelzende Nadeln.

0,151 g dieses Salzes enthielten 0,0553 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{12}NOCl, AuCl^3$:
Au. 36,61	36,64.

Quecksilberdoppelsalz: $C^{13}H^{12}NOCl, HgCl^2$. Quecksilberchlorid scheidet aus der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Pyridinacetophenonchlorids einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in farblose, bei 189° C. schmelzende Nadeln verwandelt werden kann.

0,3824 g dieses Salzes lieferten 0,1749 g HgS und 0,3278 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C^{13}H^{12}NOCl, HgCl^2$:
Hg.	39,45	39,64
Cl.	21,20	21,11.

Verhalten des Pyridinacetophenonbromids gegen Sodalösung.

Als das Pyridinacetophenonbromid in Sodalösung von 5 % gelöst wurde, trat zunächst eine blassgelbe Färbung und beim Erwärmen eine schwache Trübung auf. Bei der Destillation resultierte ein schwach pyridinartig riechendes Destillat, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure, auf Zusatz von Goldchlorid, eine geringe Menge eines Golddoppelsalzes lieferte, welche bei 230° C. noch nicht schmolz. Die Menge dieses Niederschlages war jedoch so gering, dass sie zu einer Untersuchung nicht ausreichte. Die Hauptmenge des angewendeten Pyridinacetophenonbromids (1 g) musste somit unverändert oder zersetzt noch in dem Destillationsrückstande enthalten sein. Letzterer wurde daher zur weiteren Prüfung mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorsilber, zur Beseitigung des Broms, digeriert. Aus der filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten glänzende Kryställchen aus, welche sich durch ihren Schmelzpunkt: 121° C. und ihr gesamtes Verhalten als Benzoësäure kennzeichneten.

Goldchlorid schied aus der von Benzoësäure befreiten Flüssigkeit einen gelben Niederschlag aus, der durch Umkystallisieren aus heissem, verdünntem Alkohol in feine, bei 250° C. schmelzende Nadeln überging.

0,2895 g dieses Salzes enthielten 0,1311 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C^5H^5N \cdot CH^3Cl, AuCl^3$:
Au.	45,28	45,48.

Ladenburg giebt den Schmelzpunkt des Methylpyridingoldchlorids zu 252—253° C. an.

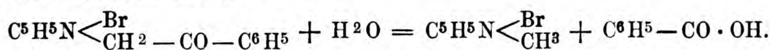
Platinchlorid rief in einem anderen Teile dieser Flüssigkeit zunächst keinen Niederschlag hervor, jedoch schieden sich nach 24stündigem Stehen orangegelbe Prismen aus, die bei 208° schmolzen.

0,1548 g dieses Salzes enthielten 0,0508 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $[C^5H^5N \cdot CH^3Cl]^2PtCl^4$:
Pt.	32,82	32,66.

Nach Bally schmilzt das Platindoppelsalz des Methylpyridins bei 205—207° C.

Nach obigen Daten erleidet somit das Pyridinacetophenonbromid durch Sodalösung im wesentlichen eine Spaltung in Methylpyridinbromid und Benzoësäure:



$$C^5H^5N{<}^{Br}_{CH^2}-CO-C^6H^5 + H^2O = C^5H^5N{<}^{Br}_{CH^3} + C^6H^5-CO \cdot OH.$$

Das Pyridinacetophenonbromid zeigt mithin nach diesen Beobachtungen eine geringere Beständigkeit, als das Trimethyl-Acetophenylammoniumbromid [1]).

Verhalten des Pyridinacetophenonbromids bei der Reduktion.

Um auch das Verhalten des Pyridinacetophenonbromids gegen nascierenden Wasserstoff mit dem des Trimethylacetophenylammoniumbromids [2]) in Vergleich zu ziehen, wurden 2 g desselben in wässeriger Lösung 24 Stunden lang mit Zinkstaub und Salzsäure in Reaktion versetzt. Die saure Flüssigkeit zeigte hiernach den Geruch nach Acetophenon, jedoch gelang es nicht, diese mit den Wasserdämpfen flüchtige Verbindung als solche zu kennzeichnen.

Nach Entfernung dieses Spaltungsproduktes wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und von neuem der Destillation unterworfen. Es resultierte ein pyridinartig riechendes, alkalisch reagierendes Destillat. Letzteres wurde mit Salzsäure angesäuert, auf ein kleines Volum eingedampft und zum grösseren Teil in ein Golddoppelsalz verwandelt. Dasselbe schied sich als ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen und Trocknen bei 230 ° C. noch nicht schmolz.

0,2154 g dieses Salzes enthielten 0,1012 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^5N, HCl + AuCl^3$:
Au. 46,98	47,01.

Auf Zusatz von Platinchlorid trat in der obigen Flüssigkeit nicht sofort ein Niederschlag ein; nach 24stündigem Stehen hatten sich jedoch orangerote, prismatische Krystalle ausgeschieden, die bei 240 ° C. schmolzen. Pyridinplatinchlorid schmilzt nach Ladenburg bei 240 bis 242 ° C.

Die obigen Resultate weisen darauf hin, dass das Pyridinacetophenonbromid durch Wasserstoff in seiner Lösung, entsprechend dem Trimethylacetophenylammoniumbromid [3]), zunächst in seine Komponenten, Pyridin und Acetophenonbromid, gespalten wird, von denen letzteres dann anscheinend eine Reduktion zu Acetophenon erleidet.

Oxim des Pyridinacetophenonchlorids: $C^5H^5N{<}^{Cl}_{CH^2-\overset{\overset{N\cdot OH}{\|}}{C}-C^2H^5}$.

Zur Gewinnung dieses Oxims wurde das Pyridinacetophenonbromid zunächst durch Digestion mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt, die wässerige Lösung des letzteren dann etwas

[1]) Dieses Archiv 1899, 224.
[2]) Ibidem 1899, 226.
[3]) Dieses Archiv 1899, 226.

eingedampft und mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumkarbonat in berechneter Menge versetzt. Nach 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Mischung hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert, dieselbe dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand heiss mit absolutem Alkohol extrahiert. Nach dem Erkalten und freiwilligem Verdunsten schied sich das Oxim aus diesen Auszügen in farblosen, wohl ausgebildeten, bei 210° C. schmelzenden Krystallen aus. Dieselben waren leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung reduzierte Fehling'sche Kupferlösung nicht.

1. 0,1622 g des Oxims lieferten 0,0927 g AgCl.
2. 0,2166 „ „ „ „ 0,500 g CO^2 und 0,1053 g H^2O.
3. 0,2072 „ „ „ „ nach Will-Varrentrapp eine Ammoniakmenge, die durch 16,1 ccm 1/10-N.-Salzsäure gesättigt wurde.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{13}H^{13}N^2OCl$:
Cl.	14,14	—	—	14,29
C.	—	62,93	—	62,77
H.	—	5,40	—	5,23
N.	—	—	10,88	11,26.

Platindoppelsalz: $[C^{13}H^{13}N^2OCl]^2PtCl^4$. Krystallinischer, bei 196—198° C. schmelzender Niederschlag.

0,200 g dieses Salzes enthielten 0,0469 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $[C^{13}H^{13}N^2OCl]^2PtCl^4$:
Pt.	23,45	23,33.

Beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wurde dieses Platindoppelsalz zersetzt; unter Abspaltung von Hydroxylamin resultierte das bei 232° C. schmelzende Platinsalz des Pyridinacetophenonchlorids. Gefunden Pt: 24,21; berechnet 24,08.

Golddoppelsalz: $C^{13}H^{13}N^2OCl, AuCl^3$. Gelber, krystallinischer, bei 136° C. schmelzender Niederschlag, welcher sich unzersetzt nicht umkrystallisieren liess.

0,2316 g dieses Salzes enthielten 0,0828 g Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{13}N^2OCl, AuCl^3$:
Au.	35,75	35,64.

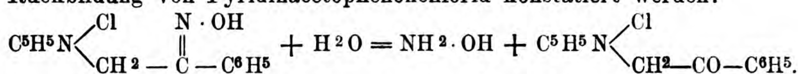
Versuche, das Oxim umzulagern.[1])

a) Durch Acetylchlorid. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler erlitt das Oximchlorid keine Veränderung. Aus dem von Acetylchlorid durch Eindampfen befreiten Reaktionsprodukte konnte durch Ausziehen mit

[1]) Vergl. dieses Archiv 1898, 355.

absolutem Alkohol das unveränderte Oximchlorid vom Schmelzpunkt 206 ° C. wiedergewonnen werden. Die Identität des letzteren wurde ferner durch Ueberführung in das Platindoppelsalz konstatiert (gefunden 23,47 % Pt., berechnet 23,33 %).

Als jedoch das Oximchlorid 3 Stunden lang mit der 10fachen Menge Acetylchlorid in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt worden war, konnte eine Abspaltung von Hydroxylamin und eine Rückbildung von Pyridinacetophenonchlorid konstatiert werden:



$$C^5H^5N\begin{cases}Cl \\ CH^2-\overset{\overset{\displaystyle N\cdot OH}{\|}}{C}-C^6H^5\end{cases} + H^2O = NH^2\cdot OH + C^5H^5N\begin{cases}Cl \\ CH^2-CO-C^6H^5.\end{cases}$$

Das aus dem Reaktionsprodukt dargestellte Platindoppelsalz schmolz bei 230° C. und enthielt 24,18 % Pt; berechnet 24,08 %.

b. Durch Essigsäureanhydrid. Durch 3 stündiges Kochen des Oximchlorids mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat, am Rückflusskühler, wurde weder eine Acetylierung, noch eine Umlagerung herbeigeführt. Die aus dem Reaktionsprodukte, nach dem Verdampfen des Essigsäureanhydrids, dargestellten Platin- und Golddoppelsalze stimmten in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit denen des Oximchlorids überein.

Platinsalz:	Schmp. 190° C.	Gefunden: 23,15 % Pt.	Berechnet: 23,33 %.
Goldsalz:	„ 138° C.	„ 85,56 % Au.	„ 35,64 %.

c. Durch Benzoylchlorid. Wesentlich anders, als gegen Acetylchlorid und gegen Essigsäureanhydrid verhielt sich das Oximchlorid gegen Benzoylchlorid. Durch 5stündiges Erhitzen von 1 g des Oximchlorids mit der 10fachen Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade resultierte ein braun gefärbtes Produkt, aus welchem nach Entfernung, des überschüssigen Benzoylchlorids und der gebildeten Benzoësäure, Pyridinacetophenonchlorid in Gestalt seines Platin- und Golddoppelsalzes isoliert werden konnte. Das Oxim hatte somit unter diesen Bedingungen eine Abspaltung der Oximgruppe, unter Rückbildung von Pyridinacetophenonchlorid erfahren.

Platinsalz:	Schmp. 230° C.	Gefunden: 23,89 % Pt.	Berechnet: 24,08 %.
Goldsalz:	„ 175° C.	„ 36,46 % Au.	„ 36,64 %.

d. Durch Salzsäure. Die gleiche Zersetzung wie durch Benzoylchlorid erleidet das Oxim, wenn es mit rauchender Salzsäure 3 Stunden lang auf 150° erhitzt wird. In dem Reaktionsprodukte wurde die Gegenwart von Hydroxylamin durch die reduzierende Wirkung auf Fehling'sche Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen, sowie das Vorhandensein von Pyridinacetophenonchlorid durch die Darstellung der entsprechenden Platin- und Golddoppelsalze dargethan.

e. Durch Schwefelsäure. Das Oximchlorid wurde mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure übergossen und das Gemisch, nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwickelung, 10 Minuten lang im Dampfbade erhitzt. Nach sofortiger Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt dann mit kaltem Wasser vermischt und diese Lösung 24 Stunden bei seite gestellt. Nach dieser Zeit hatten sich weisse, drusenförmig gruppierte Nadeln ausgeschieden, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Dieses Produkt verwitterte beim Liegen im Exsiccator, dasselbe enthielt also Krystallwasser. Bei 240° C. war es noch nicht geschmolzen; bei noch höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Die wässerige Lösung dieser Verbindung gab weder mit Silbernitrat, noch mit Chlorbaryum eine Reaktion; auch nach dem Kochen mit Salzsäure war Schwefelsäure nicht nachzuweisen. Letztere Säure konnte erst zum Nachweis gebracht werden, nachdem die Substanz mit Salpeter und Soda geschmolzen war.

0,1779 g der lufttrockenen Verbindung verloren im Exsiccator 0,005 g an Gewicht, entsprechend 2,81 %.

0,1605 g verloren bei 140° C. 0,0123 g an Gewicht = 7,66 %, ohne dass damit jedoch eine Gewichtskonstanz erzielt war. Da bei Temperaturen über 140° C. noch weiterer Gewichtsverlust konstatiert wurde, diente zu den nachstehenden Analysen nur die lufttrockene Verbindung.

1. 0,1618 g Substanz lieferten 0,288 g CO^2 und 0,0708 g H^2O.
2. 0,2171 „ „ „ 0,3886 g CO^2 und 0,0920 g H^2O.
3. 0,1849 „ „ „ nach Dumas 14,9 ccm Stickstoff, bei 743 mm Druck und 19° C.
4. 0,1776 „ „ „ nach Carius 0,1222 g $BaSO^4$.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$2\,C^{13}H^{12}N^2SO^4 + 3\,H^2O$:
C.	48,55	48,81	—	—	48,90
H.	4,86	4,71	—	—	4,70
N.	—	—	9,05	—	8,77
S.	—	—	—	9,45	10,00.

Ueber die chemische Natur dieses eigentümlichen Körpers lassen sich zur Zeit nur Vermutungen aufstellen. Das gesamte Verhalten weist darauf hin, dass in dieser Verbindung eine Solfosäure, bez. deren Anhydrid vorlag, ein Körper der durch molekulare Umlagerung des a priori gebildeten Oximsulfats entstanden sein muss. Der Umstand, dass diese Verbindung mit Platinchlorid kein Doppelsalz lieferte, scheint anzudeuten, dass das Schwefelatom an das Stickstoffatom des Pyridins gebunden ist.

Die Mutterlauge von obiger Verbindung reduzierte Fehling'sche Kupferlösung schon in der Kälte, ein Beweis dafür, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure ein Teil des Oxims, unter Abpsaltung von

Hydroxylamin, zersetzt sein musste. In der That konnte als weiteres Spaltungsprodukt Pyridinacetophenonsulfat durch Ueberführung in das Platindoppelsalz nachgewiesen werden.

f) Durch Phosphorpentachlorid. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die vorstehenden, von E. Beckmann, V. Meyer und Warrington zur Umlagerung von Ketoximen benutzten Reagentien, auf das Oxim des Pyridinacetophenonchlorids nicht in dem gewünschten Sinne einwirken, wurde noch das Verhalten des Phosphorpentachlorids nach dieser Richtung hin studiert. Zu diesem Zwecke wurden 3,5 g Phosphorpentachlorid in einem Fraktionskölbchen mit 7 g Phosphoroxychlorid übergossen und der abgekühlten Mischung 3 g des Oximchlorids zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen wurde hierauf die bräunliche Lösung durch Destillation im luftverdünnten Raume möglichst von flüchtigen Phosphorverbindungen befreit, deren letzte Anteile schliesslich durch wiederholtes Uebergiessen des Destillationsrückstandes mit Petroleumäther und darauffolgendes Destillieren noch entfernt wurden. Auf diese Weise resultierte eine braune, zähflüssige Masse, deren wässerige Lösung in der Kälte nicht reduzierend auf Fehling'sche Lösung einwirkte.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Reaktionsprodukt in das Gold- und in das Platindoppelsalz verwandelt.

Golddoppelsalz. Goldchlorid schied aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Reaktionsproduktes einen gelben, amorphen Niederschlag ab, der sich jedoch ohne Zersetzung aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisieren liess. Glänzende, orangegelbe Nadeln oder Blättchen, bei 180° C. schmelzend.

0,216 g dieses Salzes enthielten 0,0769 g Au.

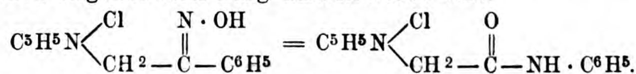
	Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{13}N^2OCl, AuCl^3$:
Au.	35,60	35,64.

Platindoppelsalz. Auch Platinchlorid rief zunächst einen amorphen Niederschlag hervor, der sich jedoch ebenfalls durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser ohne Zersetzung in kleine Kryställchen verwandeln liess. Schmelzpunkt 210—213° C.

1. 0,1965 g dieses Salzes enthielten 0,0461 g Pt.
2. 0,2556 „ „ „ lieferten nach Dumas 14,9 ccm Stickstoff bei 21° C. und 744 mm Druck.

	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.	Berechnet für $(C^{13}H^{13}N^2OCl)^2PtCl^4$:
Pt.	23,46	—	23,33
N.	—	6,51	6,67.

Diese beiden Doppelsalze besitzen somit die gleiche Zusammensetzung wie die des Oxims, sie unterscheiden sich jedoch durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und vor allem durch die Beständigkeit beim Umkrystallisieren. Es muss hieraus geschlossen werden, dass bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Oxim eine Umlagerung desselben eingetreten ist. Letztere musste, wenn die Reaktion in der von E. Beckmann angegebenen Richtung verlaufen war, durch folgende Gleichung auszudrücken sein:



Zur Prüfung dieser Annahme wurde zunächst versucht, aus dem Umlagerungsprodukt durch Kochen mit Salzsäure Acetanilid abzuspalten und letzteres durch die Indophenolreaktion nachzuweisen; jedoch ohne Erfolg. Die Spaltung wurde daher unter Anwendung von Wasserstoff im Statu nascendi versucht und zu diesem Zwecke das Umlagerungsprodukt 24 Stunden lang mit Zink und Salzsäure behandelt. In dem Aetherauszuge konnte jedoch Acetanilid ebenfalls nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wurde daher das Reduktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destilliert. Hierbei resultierte eine alkalisch reagierende, nach Pyridin riechende Flüssigkeit, in welcher die Gegenwart des Anilins sowohl durch die Jaquemin-Dragendorff'sche Reaktion, als auch durch Schichten einer Probe des mit Schwefelsäure angesäuerten Destillates über chromsäurehaltige Schwefelsäure: blaue Zone, nachgewiesen werden konnte.

Obschon bei diesem Reaktionsversuche kein Acetanilid, sondern nur Anilin gebildet worden war, so weist dies immerhin mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids die Oximgruppe $>C=N.OH$ in die Gruppe — CO — NH — umgewandelt sein muss.[1])

---

[1]) Dass die Umlagerung des Oxims des Pyridinacetophenonchlorids durch Phosphorpentachlorid thatsächlich im Sinne obiger Gleichung erfolgt, ist in der Zwischenzeit indirekt bewiesen worden. Die Versuche, welche Herr K. Scheda (Inauguraldissertation Marburg 1899) auf meine Veranlassung ausführte, haben gezeigt, dass das Einwirkungsprodukt des Brom-, bez. Chloracetanilids auf Pyridin identisch ist mit dem Umlagerungsprodukte obigen Oximchlorids. Das Gleiche ist der Fall bei dem Einwirkungsprodukte des Brom-, bez. Chloracetanilids auf Trimethylamin und dem Umlagerungsprodukte des Oxims des Trimethylamin-Acetophenonchlorids (H. Rumpel, dieses Archiv 1899, 233). Ich werde auf diese Versuche bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen. E. Schmidt.

Die Versuche, das Oximchlorid durch Natriumamalgan in schwach essigsaurer Lösung in eine Aminbase zu verwandeln, wie dies durch H. Goldschmidt für die Ketoxime der aliphatischen und der aromatischen Reihe realisiert ist, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. H. Rumpel (dieses Archiv 1899, 229) konnte das in seinem Verhalten dem Oxim des Pyridinacetophenonchlorids sehr nahe stehende Oxim des Trimethylamin-Acetophenonchlorids in Trimethylamin und α-Phenyläthylamin verwandeln.

F. Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Piperidin.

Von H. Hartong van Ark[1]).

Aus den Versuchen von Knuttel[2]) einesteils, und aus denen von Stoermer und Burckert[3]) anderenteils, geht hervor, dass es bei der Einwirkung von Chloraceton auf Piperidin unter geeigneten Bedingungen gelingt, eine als Piperidoaceton: $C^5H^{10}N \cdot CH^2—CO—CH^3$, bezeichnete Base zu gewinnen. Nach den Beobachtungen von Knuttel ist jedoch der Reaktionsverlauf, je nach den Versuchsbedingungen, hierbei ein verschiedener. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die gleichen Reaktionen bei dem Bromacetophenon zu studieren.

I. Piperidoacetophenon: $C^5H^{10}N.CH^2—CO—C^6H^5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 18,7 g Bromacetophenon in Aether unter Abkühlung allmählich mit einer ätherischen Lösung von 8 g Piperidin vermischt und diese Flüssigkeit hierauf 24 Stunden bei seite gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich eine fast weisse, krystallinische Substanz ausgeschieden, welche nach dem Abpressen leicht durch Umkrystallisation aus starkem Alkohol gereinigt werden konnte. Auf diese Weise resultierten weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser und in Alkohol lösten. Dieselben schmolzen bei 220° C. Bei 100° C. trat kein Gewichtsverlust ein. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

---

1) Inauguraldissertation, Marburg 1897.

2) Dieses Archiv 1898.

3) Ber. d. chem. Ges. 1898.

1. 0,2005 g Substanz erforderten 7,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zur Fällung; das gebildete AgBr wog 0,1322 g.

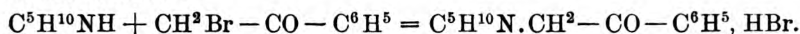
2. 0,2715 g lieferten 0,5446 g CO^2 und 0,162 g H^2O.

3. 0,2314 g lieferten nach Will-Varrentrapp eine Ammoniakmenge, die durch 7,75 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure gesättigt wurde.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{13}H^{18}NOBr$:
Br.	28,33 28,05	—	—	28,17
C.	—	54,65	—	54,93
H.	—	6,63	—	6,34
N.	—	—	4,69	4,93.

Aus vorstehenden Daten geht hervor, dass die analysierte Verbindung aus dem Hydrobromid des Piperidoacetophenons: $C^5H^{10}N.CH^2-CO-C^6H^5, HBr$, bestand. Sieht man ab von dem Piperidodiacetophenonbromid (s. unten), welches neben dem als Hauptprodukt entstandenen Piperidoacetophenonbromid gebildet wird, so ist der Reaktionsverlauf unter obigen Bedingungen ein ziemlich glatter. Es wirkt somit das Monobromacetophenon in ätherischer Lösung in anderer Weise auf das Piperidin ein, als es bei dem Monochloraceton, welches nach Knuttel (l. c.) nur salzsaures Piperidin liefert, der Fall ist.

Weniger glatt erfolgt die Bildung des Piperidoacetophenonbromids unter den von Knuttel für die Darstellung des Piperidoacetonchlorids gewählten Versuchsbedingungen. Als eine Lösung von 7 g Bromacetophenon in Benzol mit 3 g Piperidin eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wsserbade erhitzt wurde, resultierte eine braungefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen eine bräunliche, krystallinische Masse ausschied. Letztere konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus starkem Alkohol gereinigt und durch das Aeussere, den Schmelzpunkt 220° C., und den Bromgehalt 28,32, 28,08 %, als Piperidoacetophenonbromid gekennzeichnet werden. Dagegen gelang es nicht, aus der braun gefärbten Benzollösung einheitliche Verbindungen zu isolieren. Die Bildung des Piperidoacetophenonbromids ist auf folgende Gleichung zurückzuführen:



$$C^5H^{10}NH + CH^2Br-CO-C^6H^5 = C^5H^{10}N.CH^2-CO-C^6H^5, HBr.$$

Platindoppelsalz: $(C^{13}H^{18}NOCl)^2PtCl^4$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde obiges Bromid durch Digestion mit Chlorsilber zunächst in das Chlorid verwandelt und die konzentrierte Lösung des letzteren dann mit Platinchlorid gefällt. Durch Umkrystallisieren dieser Fällung aus siedendem Wasser resultierten kleine, orangefarbene Nadeln, die bei 204—205° C. schmolzen.

0,1707 g dieses Salzes enthielten 0,0407 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{13}H^{18}NOCl)^2PtCl^4$:
Pt. 23,85	23,84.

Golddoppelsalz: $C^{13}H^{18}NOCl, AuCl^3$. Gelber, amorpher Niederschlag, durch Umkrystallisieren aus heissem verdünntem Alkohol in gelbe, bei 153—154° C. schmelzende Blättchen übergehend.

0,2497 g dieses Salzes lieferten 0,0905 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{18}NOCl, AuCl^3$:
Au. 36,24	36,23.

Piperidoacetophenon. Seiner Bildungsweise nach musste das Piperidoacetophenon den Charakter einer tertiären Base tragen; dasselbe musste sich daher sowohl als freie Base aus obigem Hydrobromid isolieren lassen, als auch in dieser Form mit Jodalkyl unter Bildung eines quaternären Ammoniumjodids in Reaktion treten. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Aus der wässerigen Lösung des Piperidoacetophenonhydrobromids schied starke Natronlauge ein öliges, grünlich gefärbtes Liquidum ab, welches von Aether leicht aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers resultierte jedoch auch nur eine ölige Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Reaktionsprodukt wurde daher zur Identifizierung direkt mit Jodmethyl in Reaktion versetzt.

Piperidoacetophenon-Methyljodid: $C^5H^{10}N\begin{smallmatrix}<CH^3J \\ <CH^2-CO-C^6H^5\end{smallmatrix}$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Piperidoacetophenon in Methylalkohol gelöst, diese Lösung mit Jodmethyl versetzt und das Gemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das in krystallinischer Form ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Es resultierten farblose, nadelförmige, bei 185° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser lösten.

0,207 g dieses Jodids lieferten 0,1403 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C^{14}H^{20}NO \cdot J$:
J. 36,63	36,81.

Golddoppelsalz: $C^{14}H^{20}NO . Cl, AuCl^3$. Obiges Jodid wurde zunächst in wässeriger Lösung durch Digerieren mit Chlorsilber in ein Chlorid verwandelt und letzteres dann mit Goldchlorid gefällt. Durch Umkrystallisieren aus heissem verdünntem Alkohol liess sich dasselbe in gelbe, bei 129—130° C. schmelzende Blättchen überführen.

0,2392 g dieses Salzes lieferten 0,0842 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{14}H^{20}NO \cdot Cl, AuCl^3$:
Au. 35,29	35,20.

Platindoppelsalz: $[C^{14}H^{20}NO . Cl]^2 PtCl^4$. Amorpher, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, unter Zersetzung bei 222° C. schmelzend.

0,1852 g dieses Salzes lieferten 0,0426 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C^{14}H^{20}NOCl]^2 PtCl^4$:
Pt. 23,00	23,06.

Piperidoacetophenon-Methylhydroxyd. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird das Piperidoacetophenon-Methyljodid leicht in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt, jedoch konnte letztere nur in Gestalt eines alkalisch reagierenden Sirups erhalten werden. Jodmethyl wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Ammoniumbase ein, dagegen wurde bei 100° das Piperidoacetophenon-Methyljodid zurückgebildet. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol resultierte dasselbe in farblosen, bei 186° C. schmelzenden Nadeln.

0,1865 g dieses Jodids lieferten 0,1263 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C^{14}H^{20}NOJ$:
J. 36,59	36,81.

Auch die aus diesem Jodid, bez. dem entsprechenden Chlorid dargestellten Gold- und Platindoppelsalze standen in ihren Eigenschaften vollständig mit dem in Vorstehendem beschriebenen in Einklang.

Bei der trockenen Destillation zeigte das Piperidoacetophenon-Methylhydroxyd ein abweichendes Verhalten von dem Methylpiperidin-Methylhydroxyd: $C^5H^{10}N<^{CH^3 . OH}_{CH^3}$

Während letzteres nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann[1]) und von Ladenburg[2]), hierbei unter Wasserabgabe und Aufspaltung des Piperidinringes, in Dimethylpiperidin: $C^5H^9N(CH^3)^2$, übergeht, konnte bei der Destillation des Piperidoacetophenon-Methylhydroxyds nur die Bildung von Piperidin: $C^5H^{10} . NH$, und Methylpiperidin: $C^5H^{10} . N . CH^3$, durch Ueberführung des Destillates in die Platindoppelsalze, konstatiert werden. Ob in dem dunkelbraun gefärbten Destillationsrückstande das gesuchte Methyl-Piperidoacetophenon enthalten war, mag zunächst dahingestellt bleiben.

II. Piperidodiacetophenonbromid: $C^5H^{10}N<^{Br}_{(CH^2-CO-C^6H^5)^2} + H^2O$.

Die bei der Einwirkung von Piperidin auf Bromacetophenon in ätherischer Lösung erhaltene grünlich gefärbte Mutterlauge (s. S. 330) lieferte beim freiwilligen Verdunsten des Aethers einen weissen Rück-

1) Ber. d. chem. Ges. 1881, 659.
2) Annal. d. Chem. 247, 64.

stand, der aus heissem, starkem Alkohol in seidenglänzenden, zu Drusen gruppierten Nadeln krystallisierte. Diese Verbindung war in kaltem Wasser fast unlöslich, löste sich jedoch in heissem Wasser ziemlich leicht auf. Der Schmelzpunkt derselben lag, nach dem Trocknen bei 100°, bei 164° C.

0,587 g dieser Verbindung verloren bei 100° C. 0,0259 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{24}NO^2Br + H^2O$:
H^2O. 4,26	4,29.

1. 0,1991 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,0926 g AgBr.
2. 0,1858 „ „ „ „ „ 0,0859 „ „
3. 0,2358 „ „ „ „ „ 0,544 „ CO^2 und 0,1261 g H^2O.
4. 0,2141 „ „ „ „ „ nach Will-Varrentrapp eine Ammoniakmenge, die zur Sättigung 5,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure erforderte.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{21}H^{24}NO^2Br$:
Br.	19,79	19,76	—	—	19,88
C.	—	—	62,93	—	62,69
H.	—	—	5,97	—	5,97
N.	—	—	—	3,66	3,48.

Platindoppelsalz: $[C^{21}H^{24}NO^2Cl]PtCl^4$. Nach Umsetzung in das Chlorid durch Digestion mit Chlorsilber, lieferte die Lösung obiger Verbindung auf Zusatz von Platinchlorid ein sehr schwer lösliches, amorphes Platindoppelsalz, welches bei 205° C. schmolz.

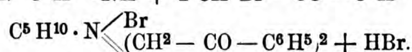
0,185 g dieses Salzes enthielten 0,034 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C^{21}H^{24}NO^2Cl]^2PtCl^4$:
Pt. 18,38	18,50.

Aus obigen Daten geht hervor, dass in der analysierten Verbindung ein Piperidodiacetophenonbromid vorlag. Die Einwirkung des Bromacetophenons auf Piperidin verläuft daher in zwei verschiedenen Richtungen:

I. $C^5H^{10} \cdot NH + CH^2Br - CO - C^6H^5 = C^5H^{10} \cdot N - CH^2 - CO - C^6H^5, HBr.$

II. $C^5H^{10} \cdot NH + 2\,CH^2Br - CO - C^6H^5 =$



$C^5H^{10} \cdot N \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Br}{\diagdown (CH^2 - CO - C^6H^5)^2} + HBr.$

Die Hauptreaktion vollzieht sich im Sinne der Gleichung I. Der nach Gleichung II abgespaltene Bromwasserstoff führt nebenher noch einen Teil des Piperidins in Piperidinhydrobromid über; letzteres bleibt beim Umkrystallisieren der Acetophenonderivate in den Mutterlaugen.

Die Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf die Wertbestimmung des Opiums und anderer alkaloidhaltiger pharmazeutischer Drogen und Präparate.

Von H. M. Gordin.

(Eingegangen den 27. V. 1900.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich eine alkalimetrische Methode für die Bestimmung der Alkaloide vorgeschlagen, die leicht ausführbar ist und sehr genaue Resultate liefert. Als einen nicht zu unterschätzenden Vorteil dieser Methode habe ich hervorgehoben, dass beim Fällen der Alkaloide durch das Wagner'sche Reagens (Jod-Jodkaliumlösung) oder Mayer'sche Reagens (Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung) viele Farbstoffe und andere Verunreinigungen zusammen mit den Alkaloiden aus der Flüssigkeit entfernt werden; man erhält auf diese Weise eine vollkommen klare farblose Flüssigkeit, in welcher der Säureüberschuss mit gewünschter Schärfe bestimmt werden kann. Dass dieser Umstand von besonderer Wichtigkeit bei vielen toxikologischen und pharmazeutischen Untersuchungen ist, wird wohl leicht zugegeben werden. Wie vollkommen die Flüssigkeit, die zur Endtitration gelangt, in meiner Methode entfärbt wird, kann man bei der Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums, wie es weiter unten beschrieben wird, leicht ersehen. Da in diesem Falle das Morphin nicht durch „Ausschütteln“ erhalten wird, so ist die Morphinlösung ziemlich stark gefärbt; aber nach Entfernung des Morphins durch das Wagner'sche Reagens und Reduktion des Jods mittelst Natriumthiosulfat, ist die Flüssigkeit vollkommen farblos. Diese Fällung vieler Farbstoffe durch das Wagner'sche Reagens wird wohl die Ursache sein, weshalb die jodometrische Bestimmungsmethode des Morphins im Opium, wie dieselbe früher von mir und Prescott[2]) vorgeschlagen wurde, etwas zu hohe Resultate liefert. Ebenso scheint die Anwesenheit dieser Farbstoffe die „Tüpfelreaktion“[3]) in derselben Richtung zu beeinflussen.

Bei der Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf die Bestimmung der Alkaloide in Drogen, ist es zunächst ganz gleichgültig, welches Verfahren zur Isolierung der Alkaloide gebraucht wird, vorausgesetzt, dass die Isolierung so vollkommen als möglich ist

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1899, 2871. Pharm. Archiv Vol. 2, No. 10 (Kremers & Hoffmann).

[2]) Arch. d. Pharm. 1899, 380.

[3]) loc. cit.

und fremde Basen ausgeschlossen sind. Die Extraktionsmethode, welche von mir und Prescott[1]) vorgeschlagen wurde, ist in allen Fällen anwendbar, giebt sehr gute Resultate, besonders wenn kontinuierliche Extraktion mit heissem Chloroform angewendet wird, und ist nicht mehr zeitraubend, als viele andere Extraktionsmethoden. Ist die Droge sehr fein pulverisiert, so kann man bequem das betreffende Alkaloid mittelst der modifizierten Flüssigkeit von Prollius[2]) isolieren.

Diejenigen Drogen, deren Alkaloide nicht von siedendem Alkohol angegriffen werden,[3]) können sehr rasch und vollständig durch dieses Lösungsmittel in einem Soxhlet'schen Apparate extrahiert werden. Die alkoholische Flüssigkeit kann dann durch Destillation auf ein kleines Volum eingeengt und der Alkaloidgehalt des Rückstandes wie der eines flüssigen Extraktes[4]) bestimmt werden.

Schüttelt man eine mit Aetzkali alkalisch gemachte Alkaloidlösung mit Aether-Chloroform aus, so geht etwas Wasser und zur gleichen Zeit etwas Aetzkali in die ätherische Lösung über. Für eine alkalimetrische Bestimmung der Alkaloide muss wohl die ätherische Lösung vollkommen von Aetzkali befreit werden. Dies kann nicht ohne Verlust an Alkaloid durch Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung oder andere zu diesem Zwecke vorgeschlagene Verfahren erreicht werden. Am besten schüttelt man die ätherische Alkaloidlösung mit etwas gebrannter Magnesia. Filtriert man dann die Lösung durch ein trockenes Filter, so ist das Filtrat vollkommen frei von alkalischer Reaktion, was leicht mit Hilfe von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu beweisen ist.

Die Wertbestimmung eines alkaloidhaltigen pharmazeutischen Präparates mittelst der modifizierten alkalimetrischen Methode geschieht folgendermafsen: Das durch irgend eine zuverlässige Isolierungsmethode erhaltene Alkaloid wird in überschüssiger $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. 50 ccm werden nun in einen Messcylinder abgegossen, mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Mayer'schem oder Wagner'schem[5]) Reagens versetzt und die Flüssigkeit wiederum auf 100 ccm verdünnt. Der Messcylinder wird alsdann solange kräftig geschüttelt, bis sich der

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 1899, 232.

[2]) Lyons Pharm. Manual. 1899. Nelson, Baker & Co. Detroit. Mich. Nach Prollius: 1 T. Salmiakgeist, 2 T. absoluten Alkohol, 22 T. Aether.

[3]) Vielleicht würde der niedriger siedende Methylalkohol bessere Dienste leisten.

[4]) Siehe weiter unten.

[5]) Welches Reagens das passendste ist, siehe Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 2873.

Niederschlag abgeschieden hat und die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Um eine rasche Klärung zu erzielen, setze man das Fällungsreagens in kleinen Portionen zu und schüttele tüchtig nach jedem Zusatze. Man filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates den Säureüberschuss mittels $^1/_{40}$-Normal-Kalilauge unter Anwendung desselben Indikators, welcher bei der Einstellung der Titerflüssigkeiten gebraucht wurde. Selbstverständig muss die Flüssigkeit, im Falle das Wagner'sche Reagens als Fällungsmittel gebraucht wurde, vor der Titration mit etwas Natriumthiosulfat entfärbt werden.

Da einige Alkaloide, wie z. B. Strychnin und Hydrastin, sich nur schwierig in sehr verdünnter Säure lösen, so setzt man am besten in solchen Fällen die eingestellte Schwefelsäure der ätherischen Alkaloidlösung zu, schüttelt gut um und destilliert erst dann das ätherische Lösungsmittel ab. In allen Fällen lege man das Destillierkölbchen etwas schief auf die Seite, um ein Ueberspritzen zu verhindern. Dass durch Destillation bei Wasserbadtemperatur eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure und Aether mit oder ohne Chloroform keine Spur von Schwefelsäure mitgerissen wird, kann man sich leicht überzeugen, indem man das Destillat mit Wasser ausschüttelt und auf freie Schwefelsäure untersucht. Bei denjenigen Alkaloiden, welche schon durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Säure angegriffen werden, wird man am besten zuerst das ätherische Lösungsmittel abdestillieren und das zurückgebliebene Alkaloid mit der kalten eingestellten Säure aufnehmen.

Um die Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf pharmazeutische Produkte zu prüfen, habe ich dem Alkaloidgehalt des Opiums, der Chinarinde, der Brechnüsse, des *Extr. fluid. Cinchon. U. S. P.*, des *Extr. fluid. Nucis Vomic. U. S. P.* und des *Extr. fluid. Hydrastis Canadensis U. S. P.* mit Hilfe dieser Methode bestimmt. Aus den sehr guten Resultaten dieser Beispiele ist es wohl ersichtlich, dass meine Methode einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist.

Opium.

Zur Bestimmung des Morphingehaltes im Opium nach der modifizierten alkalimetrischen Methode ist das Verfahren, welches von mir und Prescott in einem vorigen Beitrage[1]) beschrieben wurde, sehr geeignet. Nur führe man folgende Abänderungen in jenes Verfahren ein. Man verschaffe sich den einfachen und sehr leicht herzustellenden Apparat, welcher von Dunstan und Short[2]) beschrieben wurde.

1) Arch. d. Pharm. 1899, 382.
2) Pharm. Journ. (3) XIII., 664; Allen, Commer. Organ. Anal. 3d edition Vol. 2. Part; page 21.

Nun behandle man 2 g des pulverisierten Opiums genau so, wie es in dem erwähnten Beitrage angegeben ist und, wenn das Gemisch von Opium und Kochsalz vollkommen trocken ist, schütte man das Pulver in das innere Röhrchen des Apparates, welches als Perkolator gebraucht wird. Man extrahiere das Pulver mit Benzol so lange, bis 3 oder 4 Tropfen des Perkolats nach Verdampfen des Benzols und Aufnehmen des Rückstandes mit 10 oder 12 Tropfen verdünnter Säure, durch das Wagner'sche Reagens nicht mehr getrübt werden. Um die Geschwindigkeit der Perkolation regulieren zu können, verbinde man das Ausflussröhrchen mittelst eines Gummischlauches mit einem weiten Glashahn, in welchen das dünne Ausflussröhrchen hineingeschoben werden kann, und öffne den Hahn nur so weit, dass das Benzol nur tropfweise herauskommt. Zeigt das Wagner'sche Reagens, dass kein benzollösliches Alkaloid mehr extrahiert wird, so entferne man den Glashahn, sauge Luft durch den Perkolator bis das Pulver trocken geworden ist, was man leicht an der Farbenänderung des Pulvers bemerken kann, setze alsdann das Röhrchen in die weitere äussere Röhre des Apparates hinein, setze einen Rückflusskühler auf und extrahiere nun das Morphin auf gut kochendem Wasserbade mit heissem Chloroform ca. 2½ Stunden lang. Man verwende ein rundes Kölbchen und beobachte, dass derjenige Teil des Kölbchens, welcher in Berührung mit dem heissen Wasserdampf kommt, immer mit Chloroform gefüllt sei. Um eine vollständige Extraktion zu erzielen, muss das Pulver im inneren Röhrchen fortwährend mit Chloroform bedeckt sein. Nun destilliere man das Chloroform bis auf einige ccm ab und entferne die letzten Teile durch einen Luftzug bei gelinder Wärme. Der Rückstand wird jetzt bei mässiger Wärme in 60 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einen 100 ccm fassenden Cylinder gegossen, dass Extraktionskölbchen einige Male mit warmem Wasser nachgespült und die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. 50 ccm (1 g) werden nun in eine 100 ccm fassende Messflasche abfiltriert[1]) das Filtrat mit überschüssiger[2]) Jod-Jodkaliumlösung in kleinen Portionen versetzt, die Flasche auf 100 ccm aufgefüllt und so lange geschüttelt, bis der Niederschlag sich abgeschieden hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar aber dunkelrot erscheint. Alsdann filtriere man 50 ccm ab und bestimme, nach dem Entfärben mit

---

[1]) Ist das Filtrat nicht klar, so setze man auf das Filter etwas Talkpulver zu.

[2]) Wird die Jod-Jodkaliumlösung in kleinen Portionen zugesetzt und die Flasche nach jedem Zusatze so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, so klärt sich die Flüssigkeit sehr rasch. Von grösster Wichtigkeit ist es, einen grossen Ueberschuss von Jod-Jodkalium zuzusetzen.

einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung, den Säureüberschuss mit Hilfe von $^1/_{40}$-Normal-Kalilauge unter Anwendung desselben Indikators, welcher bei der Einstellung der Titerflüssigkeiten gebraucht wurde. Die Anzahl ccm, welche von einem Gramm Opium verbraucht wurden, multipliziert man mit 0,71. Das Resultat ist der Prozentgehalt des Morphins im Opium.

Zwei Bestimmungen des Morphingehaltes in einer Opiumsorte, in welcher nach der U. S. P. Methode 14% Morphin und nach der jodometrischen Methode 17% gefunden wurde, wurden nach der hier beschriebenen Methode ausgeführt.

$^1/_{40}$-N.-Säure verbraucht von 1 g Opium:	Morphingehalt:
1. 21,8 ccm	15,48 %
2. 22,1 „	15,69 %.

Zeitverbrauch: ungefähr 2 Tage.

Nux Vomica.

8 g der pulverisierten (No. 50) Brechnüsse wurden ca. 2½ Stunden lang in einem Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol (95%) extrahiert, das Extrakt durch Destillation auf einige ccm eingeengt und dann mit stark angesäuertem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Die Flüssigkeit wurde nun mit etwas Talkpulver versetzt und durch ein trockenes Filter filtriert. 25 ccm (4 g) des klaren Filtrats wurden hierauf mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und 3 mal mit je 25 ccm eines Gemisches von 3 Volumteilen Aether und 1 Volumteil Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Aether-Chloroformlösungen wurden mit ca. 0,5 g Magnesia usta durchgeschüttelt, durch ein trocknes Filter in ein ca. 200 ccm fassendes Kölbchen filtriert und das Filter einige Male mit etwas Aether-Chloroform nachgewaschen. Die ätherische Flüssigkeit wurde nun mit 40 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure versetzt, das Kölbchen tüchtig, aber sehr vorsichtig durchgeschüttelt, und das Aether-Chloroformgemisch vollkommen abdestilliert. Die sauere Flüssigkeit wurde nun in eine 100 ccm fassende Messflasche gegossen, das Destillierkölbchen 3 mal mit je 5 ccm warmem Wasser nachgewaschen und die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Mayer'schem Reagens versetzt. Die Messflasche wurde alsdann bis zur 100 ccm-Marke aufgefüllt und die Bestimmung genau so wie es oben beim Opium beschrieben wurde, beendigt. Selbstverständig braucht man hier kein Natriumthiosulfat anzuwenden. 1 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure = 0,0091 g Alkaloid (Strychnin und Brucin, zu gleichen Teilen gerechnet).

Anzahl ccm $^1/_{40}$-N.-Säure verbraucht von 4 g Nux Vomica:	Alkaloidgehalt:
1. 11,5 ccm	2,64 %
2. 11,9 „	2,74 %.

Zeitverbrauch: ca. 4 Stunden.

Chinarinde.

4 g der sehr fein pulverisierten Rinde wurden 4 Stunden lang mit 100 ccm modifizierter Prollius'scher Flüssigkeit[1]) geschüttelt. Nachdem die Flüssigkeit durch Absetzen sich geklärt hat, wurden 50 ccm (2 g) abpipettiert und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit verdünnter Säure unter gelinder Erwärmung aufgenommen, die Lösung filtriert und die Alkaloide genau so ausgeschüttelt und bestimmt, wie es oben bei den Brechnüssen beschrieben wurde. 1 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure = 0,0077 g Alkaloid (Chinin und Cinchonidin zu gleichen Teilen gerechnet).

Anzahl ccm $^1/_{40}$-N.-Säure verbraucht von 2 g Chinarinde:	Alkaloidgehalt:
1. 16,2 ccm	6,24 %
2. 16,0 „	6,16 %.

Zeitverbrauch ca. 1 Tag.

Extrakta Fluida.

Am einfachsten bestimmt man den Alkaloidgehalt flüssiger Extrakte in der Weise, dass man einige ccm des Extraktes mit stark angesäuertem Wasser auf 50 oder 100 ccm verdünnt, schüttelt die Flüssigkeit einige Minuten lang mit gereinigtem Talkpulver und filtriert durch ein trockenes Filter. Aus einem aliquoten Teile des Filtrats kann man dann leicht die Alkaloide durch Schütteln mit Aether-Chloroform, nach der Alkalisierung mit Aetzkali, isolieren und darauf alkalimetrisch bestimmen. Nach diesem Verfahren wurde die Wertbestimmung der folgenden Extrakta Fluida ausgeführt.

Ext. fluid. Nucis Vom. U. S. P. 10 ccm wurden mit stark angesäuertem Wasser auf 50 ccm verdünnt, mit Talk geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. 50 ccm (5 ccm) des klaren Filtrats wurden dann mit Aetzkali alkalisch gemacht, 3 mal mit 25 ccm Aether-Chloroform (3 + 1) ausgeschüttelt und die ätherische Alkaloidlösung genau so wie es oben bei den Brechnüssen selbst beschrieben wurde, weiter verarbeitet

$^1/_{40}$-N.-Säure verbraucht von 5 ccm Extrakt:	Alkaloidgehalt (total):
1. 10,1 ccm	1,84 %
2. 10,3 „	1,87 %.

Zeitverbrauch ca. 2 Stunden.

Ext. Cinchon. fluid. U. S. P. 4 ccm wurden mit angesäuertem Wasser auf 50 ccm verdünnt und die Alkaloidbestimmung genau so wie die des *Ext. fluid. Nucis Vom.* ausgeführt.

---

[1]) Lyons Pharm. Man. 1899. Nelson, Baker & Co. Detroit. Mich.

$^1/_{40}$-N.-Säure verbraucht von 2 ccm

	Extrakt:	Alkaloidgehalt (total):
1.	14,5 ccm	5,58 %
2.	14,1 „	5,43 %.

Zeitverbrauch ca. 2 Stunden.

Ext. fluid. Hydrastis Canadensis. U. S. P. Hydrastinbestimmung. — 10 ccm wurden mit einer stark angesäuerten ca. 2 prozentigen Jodkaliumlösung[1]) auf 100 ccm verdünnt, 10 bis 15 Minuten lang geschüttelt, mit etwas Talkpulver versetzt und durch ein trocknes Filter filtriert. 50 ccm (5 ccm Extrakt) des klaren Filtrates wurden mit Aetzkali alkalisch gemacht und 3 mal mit je 50 ccm Aether-Benzol (3 + 1) ausgeschüttelt. Die Benzol-ätherische Hydrastinlösung wurde mit ca. 0,5 g *Magnesia usta* geschüttelt und die Bestimmung genau so wie die der vorigen flüssigen Extrakte beendigt.

$^1/_{40}$-N.-Säure verbraucht von 5 ccm

	Extrakt:	Hydrastingehalt:
1.	11,2 ccm	2,13 %
2.	11,5 „	2,18 %.

Zeitverbrauch ca. 2½ Stunden.

Am Schluss möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. B. Prescott, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank aussprechen.

May 16, 1900.

University of Michigan Ann. Arbor. Mich.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Ueber eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde und über Alcornocorinden im Allgemeinen.

Von C. Hartwich und E. Dünnenberger.

(Eingegangen 29. V. 1900.)

Im Sommer 1898 gelangte in die pharmakognostische Sammlung des Eidgen. Polytechnikum in Zürich ein grösseres Quantum einer Rinde, welche die Firma E. H. Worlée & Cie. in Hamburg aus Venezuela

[1]) Berberin wird vollständig durch Jodkalium gefällt. Arch. d. Pharm. 1899, 442—443.

unter dem Namen „Jaborandi-Rinde" erhalten hatte. Dieselbe erweckte schon deshalb Interesse, weil bis jetzt „Jaborandi-Rinden" überhaupt nicht in den Handel kamen, und dann besonders mit Rücksicht auf die die Droge begleitende Empfehlung, dass dieselbe „beinahe mehr Alkaloid enthalte als die Blätter" und von vorzüglicher schweisstreibender Wirkung sei. Da auch die Jaborandiblätter gegenwärtig ausserordentlich selten und teuer sind, so erschien eine Untersuchung der Droge, im Hinblick auf die Möglichkeit, die Blätter zu ersetzen, sehr am Platze.

Die anatom. und chem. Untersuchung liess indessen bald erkennen, dass hier keine Pilocarpus-, überhaupt keine Rutaceen-Rinde, vorliege, sondern eine in die Gruppe der „Alcornoco-Rinden" gehörige Leguminosen-Rinde, welche absolut frei von Alkaloiden war. — Wir berichten im Nachfolgenden kurz über die Resultate dieser Untersuchung, an welche wir dann auch diejenigen über die andern Alcornoco-Rinden anschliessen mit dem Bemerken, dass eine ausführliche Arbeit unter dem Namen des einen von uns (Dünnenberger) besonders im Druck erscheinen wird. —

Die erwähnte Droge stellt 30—50 cm lange, 4—6 cm breite, flache oder schwach rinnenförmig gebogene und 1—2 cm dicke Stücke dar. Diese stellenweise recht beträchtliche Dicke wird verursacht durch 1—1,5 cm hohe Korkwarzen, während die Dicke der eigentlichen Rinde 0,5—1 cm beträgt. Die Farbe ist aussen rostbraun, innen etwas heller. Die Oberfläche erscheint aussen ungemein höckerig, von Längs- und Querrissen durchzogen und mitunter von weissen Flechten bedeckt. Die Innenfläche ist glatt, nur von wenigen, kaum erbsengrossen Höckerchen durchsetzt (Durchtrittstellen von Zweigen). Der Querschnitt ist sehr hart, der Bruch zäh und faserig.

Daneben liessen sich noch einige andere, stärker rinnenförmig entwickelte, ca. 30 cm lange, 5 cm breite, 0,5 cm dicke Stücke unterscheiden, welche gegenüber den vorigen eine viel glattere Aussenfläche von mehr grünlich grauer Farbe besassen, im übrigen aber mit derselben übereinstimmten. Beide Rinden hatten ferner das Gemeinsame, dass sie auf der Zunge einen bitter-adstringierenden Geschmack entwickeln, in Wasser untersinken, dasselbe nach kurzer Zeit intensiv rotbraun färben und es schleimig machen. Im Laufe der weiteren Untersuchung stellte es sich bald heraus, dass die beiden äusserlich differenten Rinden 2 verschiedene Entwicklungsstadien derselben Rinde, (wahrscheinlich Stamm- und Ast-Rinde) darstellten, wovon die jüngere Kork, primäre und sekundäre Rinde, die ältere nur Borke und sekundäre Rinde erkennen liess.

Der Querschnitt der dünnern Stücke differenziert sich in eine nach aussen rotbraun, nach innen grünlichgelb gefärbte, ziemlich breite Korkschicht und die ebenfalls recht kräftig entwickelte primäre und sekundäre Rinde. Die Korkzellen sind tafelförmig, nach aussen und innen etwas verdickt. Unter dem Kork liegt ein aus wenigen Reihen hoher Zellen gebildetes Phelloderm.

An dicken Stücken ist die Borke ausserordentlich unregelmässig und höckerig und bildet nicht selten spitze, zitzenförmige Erhöhungen, welche an diejenigen mancher Rutaceen sowie der „Zitzenfichte" erinnern. Es ist bezüglich dieser Korkwarzen zu konstatieren, dass sie erstens nicht in Beziehung stehen zu Aesten und zweitens, dass sie nicht aus reinem Kork, sondern aus Borke bestehen. Wenn man nämlich einen Schnitt durch dieselben unter dem Mikroskope betrachtet, so sieht man, dass das Gewebe deutlich geschichtet ist aus Kork und Parenchym, in welchem sich Gruppen von Steinzellen befinden, wie solche in der primären Rinde vorkommen. Auffallend ist dabei, dass die Oxalatkrystalle, die in der primären Rinde reichlich vorhanden sind, hier fehlen; man müsste also annehmen, dass sie gelöst worden sind.

Die primäre Rinde besteht aus dünnwandigem, viele Einzelkrystalle von Calciumoxalat führendem Parenchym, in welchem grössere und kleinere Platten von tangential gestreckten, teilweise auch isodiametrischen, stark verdickten Steinzellen ziemlich regellos zerstreut liegen. Diese letzteren treten nahe dem Phelloderm bisweilen zu einem fast kontinuierlichen Ring zusammen. Ausserdem fallen tangentiale Gruppen farb- und gerbstoffführender Zellen auf.

Die sekundäre Rinde zeigt einen ausgeprägt regelmässigen Bau. Der Bast wird in radialer Richtung von 2—5 Zellreihen breiten, gerade verlaufenden Markstrahlen durchzogen, deren Zellen deutlich radial gestreckt sind und, wie überhaupt das ganze Parenchym, massenhaft kleine, einfache oder wenig zusammengesetzte Stärkekörner führen. Der Bast wird durchsetzt von tangential gestreckten Faserbündeln und, in der Mitte zwischen je 2 Faserbündeln, von einer starken, ebenfalls tangential gedehnten Gruppe obliterierter Siebröhren. Die Höhe der Markstrahlen beträgt im Maximum 40, die Breite 5 Zellen, die Länge der Bastfasern 1650 μ, die Dicke 12,5 μ. Die Faserbündel sind von Krystallkammerzellen begleitet. Baststrahlen und Marktstrahlen entsprechen in ihrer Breite ungefähr dem Verhältnis 10 : 3.

Auf einem Schnitte durch die Rinde werden sämtliche Elemente — mit Ausnahme der sklerotischen — durch konzentrierte H_2SO_4 intensiv blutrot gefärbt.

Hart an der äusseren Peripherie der Bastzone treten im Parenchym, sowohl auf einem Quer- als Längsschnitte — den Faserbündeln an-

liegend — eigentümlich geformte, oft vielfach verzerrte, gelbe Partieen auf, die bei oberflächlicher Betrachtung leicht für die bei den Leguminosen-Rinden (z. B. Glycyrrhiza) charakteristischen und — wie bereits erwähnt — thatsächlich hier auch vorhandenen, obliterierten Siebröhren hätten gehalten werden können, in Wahrheit sich aber als verschleimte Parenchymzellen herausstellten, d. h. als Zellen, deren primäre Membran sich zunächst stark verbreiterte, worauf ein die gesamte Zelle, resp. mehrere solcher ergreifender Verschleimungsprozess eintrat und wahrscheinlich in den verschiedenen Zellen eine verschiedene Entwicklungsstufe erreichte. In einem, wenn auch geringen Grade war dieser Verschleimungsprozess vor sich gegangen in tiefer gelegenen Partieen des Bastes, konnte sogar konstatiert werden in Teilen, die durch Borkebildung abgeschnitten waren. Behandelte man Schnitte, die diese Erscheinung zeigten, mit Phloroglucin und HCl, so konnte man beobachten, dass sie teilweise — und zwar die am weitesten nach aussen gelegenen am meisten — schön rot wurden, während andere sich mehr orange färbten.

Der eine von uns hat solche, mit Phloroglucin und HCl sich rotfärbende, verschleimte Zellmassen zuerst an Rindenstücken beobachtet, die er in einem, wahrscheinlich von einer Sterculiacee stammenden Gummi auffand[1]). Aehnliche Erscheinungen erwähnt auch Wiesner[2]). Ferner geben verschiedene Gummisorten ebenfalls schon in der Kälte mit den genannten Reagentien eine schön rote Farbe, nämlich:

Mezquite Gummi von *Prosopis dulcis Gill.*	(tiefrot)
Ghatti Gummi von *Anogeissus latifolia Wall.*	(rubinrot)
Sindh Gummi	(kirschrot)
Huisacha Gummi	(rubinrot)
Gummi von *Feronia Elephantum*	(tiefkirschrot)
Gummi ostindicum	(rubinrot)
Schleim aus der Samenschale von *Cydonia*	(schwachrötlich).

Endlich werden die Schleimmassen der Rinde mit J und H_2SO_4, sowie mit Chlorzinkjod gelb bis bräunlich; sie bestehen also aus echtem Schleim.

Zufälligerweise fand sich in der pharmakognostischen Sammlung des Polytechnikums ein als „*China bicolorata*" bezeichnetes, von Brückner & Lampe in Berlin, aus Südamerika unter dem Namen „Tecamez-Rinde" importiertes Muster, welches sich mit der von mir untersuchten Rinde als identisch erwies, aber natürlich keine echte Tecamez-Rinde, wie sie als von *Stenostomum acutatum DC.* (Rubiaceae)

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1894, p. 45.

[2]) Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1900, p. 75 u. a. O.

stammend bekannt ist[1]), darstellte. — Ferner gelangte vor einiger Zeit aus Pernambuco in die pharmakognostische Sammlung des Polytechnikums ein als *„Angico pectoral“* bezeichnetes Rindenmuster, welches durch die ausgezeichnete Ausbildung der oben erwähnten Korkhöcker auffiel. Eine Untersuchung desselben zeigte Aehnlichkeit, aber nicht Identität mit der oben beschriebenen Rinde. Der Typus des Baues war freilich genau derselbe; aber die Faserbündel im Bast traten quantitativ bedeutend zurück. Am auffallendsten sind grosse runde Tüpfel in der Ober- und Unterwand der Zellen des Bastparenchyms, die der beschriebenen Rinde fehlen. Die Rotfärbung mit H_2SO_4 tritt ein, ist aber etwas weniger intensiv. Wie bereits angedeutet, dürfte die Rinde von einer sehr nahe verwandten Pflanze abstammen, identisch aber ist sie mit derselben nicht. Mit dem Kollektiv-Namen „Angico“ werden in Südamerika, namenlich Brasilien, verschiedene (zu den Leguminosen gehörende) Pflanzen und auch Pflanzenstoffe bezeichnet, so z. B. Pithecolobium-Arten, wovon eine Cort. adstring. brasiliens. spurius, andere Angico-Gummi und Angico-Harz liefern.[2])

Die botanische Abstammung der sogen. Jaborandirinde gelang uns nicht mit Sicherheit zu eruieren. Einerseits beweist die weitgehende Uebereinstimmung im anatomischen Bau, dass die fragliche Droge in nächster Beziehung stehen muss zur echten „Alcornoco-Rinde“, wogegen eine Identifizierung damit wieder durch das abweichende chemische Verhalten (Abwesenheit von „Alcornin“ resp. Alkaloiden) ausgeschlossen ist. Wir kommen auf die echte Alcornoco-Rinde weiter unten noch zu sprechen. — Einige Wahrscheinlichkeit scheint indessen die Vermutung für sich zu haben, dass es sich um die Rinde von *Swartzia tomentosa DC.* handle, indem sowohl Herkunft (Venezuela) als auch Anwendung (als Diaphoreticum) der beiden Drogen übereinstimmen.[3])

Konnte sonach mit Rücksicht auf das bereits erwähnte, vollkommene Fehlen von Alkaloiden und speziell Pilocarpin von einer den Jaborandiblättern gleichwertigen Ersatzrinde keine Rede sein, so erschien anderseits der (nach 3 Methoden — gewichtsanalytisch und titrimetrisch) ermittelte Gerbstoffgehalt von durchschnittlich **16,6 %** so erheblich, dass Versuche über die Verwendbarkeit der Rinde zu Zwecken der Färberei und Gerberei durchaus am Platze sind, besonders, da anscheinend grosse Quantitäten der Droge aus Südamerika exportiert werden können. Nach der Tabelle, die

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1898, p. 643.

[2]) Dragendorff, Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten, Stuttgart 1898, p. 288.

[3]) Dragendorff, l. c., p. 307.

v. Höhnel[1]) mitteilt, schwankt der Gehalt an Gerbstoffen bei den verschiedenen, zur Gerberei und Färberei verwendeten Rinden von 4% (Tannenrinde) bis 33% (Mangle-Rinde von Rhizophora). Die „falsche Jaborandi-Rinde" steht also ungefähr in der Mitte und, wie aus der Tabelle weiter hervorgeht, enthält der grössere Teil der Rinden weniger als 16% Gerbstoff, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass ein Teil der besonders gehaltreichen ohne grössere Bedeutung ist, da sie nur selten und in kleinen Quantitäten in den Handel kommen. Ob freilich die stark rotbraune Färbung der Auszüge, die auf einem bedeutenden Gehalt an Phlobaphen beruht, einer technischen Verwendung für manche Zwecke hinderlich sei, wäre eine für sich speziell zu erledigende Frage.

Ueber die Chemie dieses Gerbstoffes ist zu erwähnen, dass er (nach Kunz-Krause[2]) unter die Protokatechu-Tannoide gehört und als solcher bei der trockenen Destillation Brenzkatechin, beim Schmelzen mit Aetzkali Protokatechusäure liefert, während er von $FeCl_3$ mit schmutzig grüner Farbe gefällt wird. Des weitern scheint er glykosidischen Charakter zu besitzen, indem nach dem Kochen mit verd. HCl und Abfiltrieren des ausgefallenen Phlobaphens das alkalisch gemachte Filtrat mit Fehling'scher Lösung deutliche Reduktion gab Am charakteristischsten ist indessen jene schon verschiedentlich erwähnte Rotfärbung mit konz. H_2SO_4, welche sowohl dem eigentlichen Gerbstoff als dem Phlobaphen zukommt und sich durch ausserordentliche Empfindlichkeit kennzeichnet. In relativ reiner Form gelang es uns, den Gerbstoff zu isolieren, dadurch, dass wir das Rindenpulver mit einem Gemische aus 1 T. absoluten Alkohol und 4 T. Aether extrahierten, den Auszug mit Wasser ausschüttelten, diese letztere Lösung mit neutral. Bleiacetat fällten, den ausgewaschenen und in Wasser suspendierten Bleitannat-Niederschlag mit H_2S zerlegten, das gerbsäurehaltige Filtrat durch einen CO_2-Strom vom überschüssigen H_2S befreiten, hierauf mit Essigäther ausschüttelten und letztern endlich im Vakuum verdunsteten. Von dem hinterbleibenden orange-gelben, amorphen Pulver gaben 0,005 mg mit konz. H_2SO_4 eine eben noch wahrnehmbare Rotfärbung.

Im Anschluss an die Erkenntnis, dass in unserm Untersuchungsmaterial nicht eine „Jaborandi", — sondern eine in die Gruppe der „Alcornoco-Rinden" gehörige Droge vorliege, unterwarfen wir eine Anzahl uns von verschiedener Seite gütigst zur Verfügung gestellter

---

[1]) „Gerberrinden", Berlin 1880.

[2]) Fragmente zu einer Monographie der Tannoide. Pharm. Zentralhalle, Dresden 1898.

Alcornoco-Rinden einer vergleichenden anatomischen und chemischen Untersuchung. Dieselben waren bezeichnet als 1. *Cort. Alcornoco.* 2. *Cort. Bowdichiae majoris.* 3. *Cort. Sebipirae* 4. *Cort. Sicupirae.* 5. *Cort. Alcornoco Jamaicensis.*

Zur botan. Charakterisierung ist nun zu bemerken, dass *Cort. Sebipirae* und *Cort. Sicupirae* einerseits als Synonyma von *Cort. Bowdich. major.* aufzufassen sind, und dass anderseits *Bowdichia major Mart.* und *Bowdichia virgilioides H. B. K.* (letzteres die Stammpflanze der echten Alcornoco-Rinde) vom *Index Kewensis* für identisch erklärt werden.

Bei der chemischen Untersuchung war dagegen für die Erkennung der echten Droge das Vorhandensein des „Alcornin", jenes von Biltz, Frenzel und Spirgatis früher aufgefundenen, aber noch nicht näher untersuchten, krystallisierbaren Pflanzenstoffes mafsgebend, während sich die Sebipira- oder Sicupira-Rinde lt. Litteraturangaben durch Alkaloid- und Harzgehalt auszeichnen sollten.

Die sub 1 genannte Rinde stellte nun in unserm Falle die echte, alcorninhaltige Droge vor. Sie bildete ca. 10 cm lange, 2 cm breite, 1 cm dicke Stücke, bestehend aus Kork, event. Borke, primärer Rinde und Bast. Von der „falschen Jaborandi" unterschied sie sich durch eine ausgesprochen gelbbraune, statt rotbraune Farbe. Die Borke war wiederum sehr höckerig, der Bast im Querschnitt hart, im Längsschnitt zähfaserig.

Der anatomische Bau zeigte durchweg dieselben Elemente, welche in der ersten Rinde zu konstatieren gewesen waren, nur in etwas verschiedenen Dimensionen und Anordnung. Gegenüber jener fällt hier sofort auf, dass sämtliche Teile gleichsam mehr auseinander gerückt sind. Der Bast ist auch hier regelmässig geschichtet; aber das Bastparenchym mit seinen etwas weitlumigeren Zellen tritt mehr in den Vordergrund. Die Faserbündel sind in radialer Richtung bedeutend auseinandergerückt, desgleichen die Siebröhren, was bedingt, dass sie im Gesamtbild überhaupt spärlicher erscheinen. Ausserdem sind die Baststrahlen wesentlich schmaler, dafür die Markstrahlen um so reichlicher und an ihren breitesten Stellen etwa von derselben Dimension wie die Baststrahlen. Die Fasern zeigen weissliche bis schwachgelbe Färbung und sind porös verdickt. Ihre maximale Länge beträgt 1262 μ, die Dicke 37,5 μ; in ihrem Längsverlaufe werden sie von Krystallkammerfasern begleitet. Die Markstrahlen erreichen im Maximum eine Höhe von 12 Zellen und eine Breite von 4. Der Weichbast erscheint ganz durchsetzt von rotbraunen Farbstoffzellen; daneben ist er, sowie die Markstrahlen, von kleinen Stärkekörnern erfüllt. Was nun aber der sekundären Rinde des Worlée'schen

Musters fehlte, das sind Steinzellen, welche hier in bald radial, bald tangential gestreckten Platten recht zahlreich (in der Mittelrinde übrigens noch mehr als in der Innenrinde) sich bemerkbar machen.

Von dieser echten Alcornoco-Rinde waren nun die als *Cort. Bowdichiae majoris, Cort. Sebipirae und Cort. Sicupirae* bezeichneten Muster auf Grund lediglich ihres anatomischen Baues mit Sicherheit nicht zu unterscheiden. Die charakteristischen Elemente waren überall dieselben und variierten höchstens in den Längen- und Breite-Dimensionen der Bastfasern und Marktstrahlen, sowie allenfalls im relativen Verhältnis von Hartbast gegenüber Weichbast. — Als wirkliche Besonderheiten sind bei *Cort. Bowdichiae majoris und Cort. Sicupirae* in der Umgebung der Faserbündel befindliche Parenchymzellen zu erwähnen, welche von einem eigentümlich körnig dunkeln Inhalt erfüllt sind, der weder als Oxalatsand, noch als „Alcornin" etc., dagegen vielleicht als Harz anzusprechen ist. — Des weiteren fehlten dem untersuchten Muster von Cort. Sicupirae Steinzellen gänzlich.

Um so auffallender gestalteten sich nun aber die chemischen Unterschiede dieser 4 so nahe verwandten Drogen: Aus der echten Alcornoco war es uns, wie bereits bemerkt, gelungen, nach dem Verfahren von Biltz und Frenzel (Extraktion mit Aether und Entfärbung durch Tierkohle) 1,25%, d. h. 1,1 g Roh-Alcornin aus ca. 90 g Rinde und aus diesem durch Entfärben und Umkrystallisieren 0,9 g reines Alcornin zu erhalten, das einen Schmelzpunkt von **205°** und im polarisierten Lichte eine spezif. Drehung von + **33,83°** zeigte. Seine schon von den genannten früheren Autoren beobachtete Unlöslichkeit und Indifferenz den wässerigen Reagentien gegenüber, sodann seine Esterifizierbarkeit und endlich seine Farbenreaktionen charakterisierten den Körper als einen phytosterinartigen, aromatischen Alkohol, wie solche bis jetzt hauptsächlich aus Leguminosensamen (Phasol, Lupeol, Phytosterin u. a.), doch auch einzelne aus Rinden (Cholestol, Cinchol, Cupreol, Quebrachol) bekannt waren.

Derselbe löste sich in absolutem Alkohol, Eisessig, Essigsäure-Anhydrid, fetten Oelen, Terpentinöl, sehr leicht ferner in Aether, Essigäther, Petroläther, Amylalkohol, Benzol, Aceton, Chloroform. Von konz. H_2SO_4 wurde er beim Erwärmen unter Gelbfärbung gelöst, ebenso von konz. HNO_3. — Prüfungen auf N, S und P ergaben negative Resultate.

Bei der Hesse'schen Reaktion (Schütteln der $CHCl_3$-Lösung mit gleichem Volumen konz. H_2SO_4 [1,76]) färbte sich die H_2SO_4 nach kurzer Zeit blassrot, während das $CHCl_3$ allmälig blassgelb, dann karminrot, zuletzt violett wurde.

Die Salkowski'sche Reaktion (Abdunsten der obigen $CHCl_3$-Lösung auf einem Porzellanteller) gab einen violettblauen Verdunstungsrückstand.

Die Liebermann'sche Reaktion (Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4) ergab momentan intensive Rotfärbung, die nach ca. 12^h in starke grüne Fluorescenz überging.

Die Schiff'sche Reaktion (Eindampfen mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade und Aufnehmen des gelben Rückstandes mit Ammoniak erzeugte orangerote Färbung.

Mit konz. HCl und verdünntem $FeCl_3$ auf dem Wasserbade eingedampft, hinterblieb ein rotvioletter Rückstand.

Der mikrochemische Nachweis mit J-KJ und H_2SO_4 liess (nach dem Behandeln der Schnitte mit verdünnter NaOH und Auswaschen behufs Entfernung der Stärke) erkennen, dass die Substanz in den innern Partieen des Parenchyms der Mittelrinde, sowie in denjenigen des Bastes, namentlich aber auch in den Markstrahlen lokalisiert war, indem sie daselbst mit dem genannten Reagens eine deutliche, homogene Violettfärbung des Zellinhaltes erzeugte, welche sehr schön zu unterscheiden war von der gleichzeitig auftretenden dunkelblauen Cellulose-Reaktion der Membranen.

Die Verbrennung der im Vakuum-Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Substanz mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre ergab uns folgende Zahlen:

I. 0,1221 g Substanz verbr. zu 0,3753 g CO_2 und 0,1216 g H_2O.
II. 0,1334 „ „ „ „ 0,4088 „ CO_2 „ 0,1341 „ H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{34}O$ = 314.	Gefunden:
C = 84,0 %	C = 83,70 %
H = 10,8 „	H = 11,12 „
O = 5,1 „	O = 5,17 „

Dieses Resultat wurde bestätigt durch eine ebullioskopische Mol.-Gewichtsbestimmung, welche, mit Aethylacetat (K = 2610) ausgeführt und nach der Formel*) $M = \frac{S}{L \cdot \Delta} \cdot K = \frac{0,3116}{13,86 \cdot 0,186} \cdot 2610$ berechnet, 315,5 ergab, sowie durch eine Analyse des mit Essigsäure-Anhydrid erhaltenen Acetesters.

0,1353 g Substanz verbr. zu 0,4009 g CO_2 und 0,1256 g H_2O.

Berechnet für $CH_3COO-C_{22}H_{33}$:	Gefunden:
C = 80,90 %	C = 80,82 %
H = 10,11 „	H = 10,32 „
O = 9,00 „	O = 8,86 „

---

*) S = Gewicht der aufgelösten Substanz in Grammen, L = Gewicht des Lösungsmittels in Grammen, Δ = beobachtete S. P.-Erhöhung in Graden.

Der untersuchte phytosterinartige Alkohol ist mithin ein Repräsentant der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-11}OH$ und schliesst sich auf Grund dessen, sowie mit Rücksicht auf seinen hohen Schmelzpunkt und die optische Rechtsdrehung auffallend an das „Lupeol“ ($C_{26}H_{41}OH$) an. Es dürfte deshalb in Zukunft am Platze sein, ihn seinem chemischen Wesen gemäss mit dem Namen „Alcornol“ statt „Alcornin“ zu belegen.

Aus Cort. Bowdichiae majoris war kein Alcornol erhältlich; dagegen lieferte dieselbe beim Ausschütteln eines HCl-sauren, wässerigen Auszuges mit Aether einen farb- und geschmacklosen, nadelig-krystallinischen Rückstand, welcher sich in Wasser leicht löste und mit einigen Tropfen Phosphormolybdänsäure sofort eine intensiv grünblaue, beständige Färbung erzeugte. Mit $FeCl_3$ lieferte er eine grüne Lösung, scheint also phenolartigen (orthodioxyaromatischen) Charakters zu sein. Beim Alkalisieren der wässerigen Lösung fielen reichliche Mengen eines harzartigen, grauen Niederschlages aus.

Cort. Sebipirae lieferte nach dem gewöhnlichen Gang der Alkaloid - Ausmittlung aus der mit NaOH alkalisch gemachten und mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Lösung ein Alkaloid in schönen farblosen Krystallen, welches sämtliche allgemeinen Alkaloid-Reaktionen ausser derjenigen mit Tannin gab. Konzentrierte H_2SO_4 bewirkte farblose Lösung, ebenso konzentrierte HNO_3; nach dem Eindunsten der letztern Lösung und Zutropfen von etwas NH_4OH färbte sich der Rückstand gelb. Konzentrierte H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ erzeugten anfänglich grünlich-braune Lösung, welche bald in Hellblau überging. Ausserdem war aus der alkalischen Lösung wieder jener reichliche, aber nunmehr orangegefärbte harzartige Körper ausgefallen.

Cort. Sicupirae (angeblich von *Commilobium polygalaeflorum Benth.* stammend) gab im HCl-sauren wässerigen Auszug ebenfalls sämtliche allgemeinen Alkaloid-Reaktionen — auch die mit Tannin — doch erhielten wir diesen, im übrigen sich ziemlich abnorm verhaltenden, alkaloidartigen Körper beim Ausschütteln aus alkalischer Lösung nicht, wohl aber aus der HCl - sauren mit Amylalkohol, dabei ziemlich stark gefärbt. Aus der alkalischen Flüssigkeit fiel ferner wiederum ein weisser, harzartiger Niederschlag aus.

Cort. Alcornoco Jamaicensis.

Unter dieser Bezeichnung lag uns ein ca. 9 cm langes, 4 cm breites, und 0,7 cm dickes Stück vor. Dasselbe war rinnenförmig gebogen, hart, nicht faserig und von hellbrauner Farbe. Die Borke schien mit dem Messer abgeschabt worden zu sein, so dass der übrige Teil der

Rinde ein (vielleicht nicht ursprüngliches) ziemlich glattes Aussehen zeigte. Die Droge stimmte in ihrem morphologischen und chemischen Verhalten ganz gut mit der in der älteren Litteratur (z. B. von Martius in seiner „Pharmakognosie") aufgeführten „Jamaika-Alcornoco" überein, wogegen sie sich in Wirklichkeit als eine wiederholt (von Möller, Vogl, Hartwich) beschriebene und als „Curtidor" bezeichnete Rinde herausstellte. Ihr sehr charakteristischer anatomischer Bau zeigt an Stelle der gewöhnlichen schlanken Bastfasern grosse, dicke, knorrige, sehr stark sklerosierte Faserzellen (Durchmesser 250—375 μ), die im Querschnitt in grosser Anzahl sehr feine Tüpfelkanäle erkennen lassen. Der Kork besteht aus dünnwandigen, flachen Zellen; die Markstrahlen sind höchstens 2 Zellen breit und 20 Zellen hoch. Die Siebröhren kennzeichnen sich durch einfache, geneigte Siebplatten, und das Parenchym durch reichliche Oxalat-Drusen. Wir machen darauf aufmerksam, dass von dem eben beschriebenen Typus 2 einander ausserordentlich ähnliche Rinden existieren, von welchen die eine in den Siebröhren leiterförmig angeordnete Siebplatten besitzt und kein Oxalat führt, wogegen die andere einfache, geneigte Siebplatten und reichlich Oxalatdrusen enthält. Unsere Rinde ist mit der letzteren identisch.

Endlich war noch ein zweites Alcornoco-Muster näher zu untersuchen, welches sich in einzelnen Stücken in der hiesigen pharmakognostischen Sammlung unter der echten Droge fand. Dasselbe stellte zimtbraune, bis stellenweis schwärzliche, schwach und unregelmässig gerunzelte, ca. 0,8 cm dicke, fast flache Stücke von kurzsplitterigem Bruche dar. Die Rinde bestand nur aus Bast, da alle äusseren Teile abgeschabt waren. Der mikroskopische Querschnitt zeigte folgendes Bild: Der aus dünnwandigen, ziemlich weitlumigen Zellen gebildete Weichbast wird von regelmässig verlaufenden, 3 reihigen und bis 19 Zellen hohen Markstrahlen, sowie (in senkrechter Richtung dazu) von einer Menge obliterierter Siebröhren durchzogen, welche beiden Elemente das Bastparenchym in ziemlich regelmässiger Weise feldern. Diese einzelnen Felder sind stellenweise ganz vollgepfropft von ausserordentlich grossen und gut ausgebildeten Ca-oxalat-Krystallen. Bastfasern sind keine vorhanden, dagegen — schon makroskopisch sichtbar — äusserst massig, meist annähernd isodiametrisch ausgebildete Steinzell-Komplexe (mit einem maximalen Durchmesser von 750—1000 μ), die in der ganzen Rinde regellos zerstreut auftreten und ebenfalls noch grosse Oxalat-Krystalle führen.

Auf Grund dieses höchst charakteristischen Baues muss das beschriebene Muster als eine den „Erythrophloeum-Rinden" höchst nahe stehende Droge angesehen werden; sie wäre sogar von der von

Erythrophloeum guieneense G. Don. stammenden schlechterdings nicht zu unterscheiden, wenn nicht die Ca-oxalat-Krystalle hier eine sonst nicht beobachtete Grösse hätten. Des weitern kommt aber auch noch der Umstand hinzu, dass nach der von Schmidt[1]) angegebenen Methode des „Erythrophloeïn"-Nachweises in unserer Rinde kein Alkaloid zu konstatieren war. — Solche Drogen vom Bau der „Erythrophloeum-Rinden" scheinen überhaupt öfter vorzukommen. Wir erwähnen die aus Mozambique stammende „Muawi-Rinde"[2]), welche aber ebenfalls ein Alkaloid enthält. Die Bezeichnung „Muawi" soll ein Kollektiv-Name für verschiedene Rinden in Ostafrika sein.

Die Grösse und schöne Ausbildung der Oxalat-Krystalle in der eben beschriebenen falschen Alcornoco-Rinde hatte uns schliesslich auch noch veranlasst, dieselben krystallographisch näher zu untersuchen, umsomehr noch mit Rücksicht auf den in der botanisch-mikroskopischen Litteratur durchweg auftretenden Widerspruch, dass die Ca-oxalat-Krystalle zwar in das monosymmetrische (und — infolge Dimorphismus — auch in das quadratische) System verwiesen, die Krystallformen dagegen, soweit sie annähernd isometrischen Habitus zeigen, schlechtweg als „Rhomboëder" gedeutet werden, worunter man doch heutzutage in der Krystallographie die Grundform der rhomboëdrischen Hemiëdrie des hexagonalen Systems versteht.

Die optische Untersuchung der Krystalle liess mit Sicherheit erkennen, dass die Formen in der That dem monosymmetrischen System angehören, zumal sie unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols meist schiefe Auslöschung zeigten. Damit ist dann aber auch gleichzeitig die Unmöglichkeit von „Rhomboëdern" erwiesen, und sind Formen, die den letztern allenfalls morphologisch ähnlich erscheinen, als Kombinationen des monosymmetrischen Prismas (110) mit der Basisfläche (001) — nach Naumann als $\infty P, oP$ — zu erklären.

---

1) Pharm. Chemie, II, p. 1407.

2) Hartwich, „Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche", Berlin 1897, p. 221.

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Heine & Co., Leipzig.

I. Ueber die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles.[1])

Von Hugo von Soden.

(Eingegangen den 11. VI. 1900.)

Das ostindische Sandelholzöl (von Santalum alb. L.) ist früher schon Gegenstand mehr oder weniger eingehender Untersuchungen gewesen. Die ersten Ergebnisse derselben widersprechen sich jedoch in mancher Beziehung; es gilt dies namentlich von dem Hauptbestandteil des Oeles, dem „Santalol“, über dessen Zusammensetzung auch heute noch keine völlige Klarheit herrscht. Zudem scheint das zur Bearbeitung verwendete Oel nicht immer einwandsfrei bezüglich seiner Reinheit und Herkunft gewesen zu sein, was wohl teilweise die verschiedenen Forschungsresultate mit veranlasst haben mag. —

Erst in den letzten Jahren sind unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung dieses medizinisch so wichtigen Oeles erheblich erweitert worden, einerseits dadurch, dass die zweifellos den Hauptbestandteil des Oeles ausmachenden sesquiterpenalkoholischen Substanzen (Santalol) in grosser Reinheit dargestellt werden konnten, anderseits dadurch, dass auch den in verhältnismässig geringer Menge vorkommenden Nebenbestandteilen, von denen einige für den Geruch des Oeles von grosser Bedeutung sind, mehr Beachtung geschenkt wurde. An der Erforschung des Sandelholzöles in genannten Richtungen wird seit längerer Zeit im Laboratorium der Firma Heine & Co. gearbeitet. Ueber die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeiten wird nachstehend berichtet.

Ich habe zum besseren Verständnis der Leser des Archivs die wichtigsten Litteraturangaben über das ostindische Sandelholzöl (einschliesslich medizinischer Abhandlungen) einleitend kurz zusammengefasst. Unberücksichtigt sind hierbei alle jene Mitteilungen geblieben, welche sich nur mit der Feststellung der physikalischen Konstanten des Oeles sowie mit der Ausfindigmachung von mehr oder weniger unbrauchbaren Farbenreaktionen zum Nachweis von Verfälschungen des Oeles befasst haben.

---

[1]) Die in nachstehender Abhandlung angegebenen optischen Drehungen verstehen sich, wie üblich, für 100 mm Säulenlänge.

Litteratur.

Nach P. Chapoteaux[1]) besteht das ostindische Sandelholzöl hauptsächlich aus zwei sauerstoffhaltigen Oelen, von denen das in grösserer Menge vorhandene bei 300° C., das andere bei 310° C. siedet. Ersteres hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ und scheint ein Aldehyd zu sein; letzteres ist ein Alkohol der Formel $C_{15}H_{26}O$. Phosphorsäureanhydrid entzieht dem Oele Wasser, wodurch zwei Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{22}$ (Siedepunkt 245° C.) und $C_{15}H_{24}$ (Siedepunkt 260° C.) entstehen. Durch 7—8stündige Einwirkung von Eisessig auf Sandelholzöl bei 150° C. soll sich einerseits eine bei 280—86° C. siedende Flüssigkeit $C_{30}H_{46}O$ (?) — entstanden aus 2 $C_{15}H_{24}O$ durch Wasserentziehung —, andererseits der bei 298° C. siedende Essigsäureester des Alkohols $C_{15}H_{26}O$ bilden. Langsame Destillation des Oeles bewirkt Wasserabspaltung und Wasserstoffentwickelung nach den Gleichungen: $4\,C_{15}H_{24}O = C_{20}H_{30}O + C_{40}H_{62}O_3 + 4\,H$. — $C_{40}H_{62}O_3 = C_{40}H_{60}O_2 + H_2O$. — Diese Reaktion soll beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen auf 310° C. vollständiger und glatter verlaufen. Da Chapoteaux jedoch ein Sandelholzöl von dem auffallend niedrigen spez. Gewicht 0,945 untersuchte (echtes Oel hat bei 15° C. ein spez. Gew. von ca. 0,975) und seine Ansichten sich nur teilweise bestätigt haben (Aldehyde kommen in sehr geringer Menge im Oel vor), so kann man aus der Abhandlung wohl hauptsächlich den Schluss ziehen, dass in dem ostindischen Sandelholzöl ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{23}O$ enthalten ist, welcher durch Wasserabspaltung in ein Sesquiterpen übergeht.

S. Rosenberg[2]) berichtete über die therapeutischen Wirkungen des ostindischen Sandelholzöles. Bei starker Gonorrhoe, gonorrhoischer Cystisis und chronischen Blasenkatarrhen wurden günstige Heilerfolge erzielt. Gegen chronische Gonorrhoe war das Mittel nutzlos. Als Nebenwirkungen traten Nierenblutungen und Brennen in der Harnröhre beim Urinieren auf.

E. J. Parry[3]) war der Entdecker der heute noch mit einigen Modifikationen gebräuchlichen Bestimmungsmethode des Santalols. Durch halbstündiges Erhitzen des Oeles mit gleichen Teilen Eisessig auf 150° C. führte derselbe die „Santalol“ genannten alkoholischen Bestandteile desselben in ihre Essigsäureester über und ermittelte durch Verseifen des acetylierten Oeles mit einer alkoholischen Kalilauge von bestimmtem Gehalt den Alkoholgehalt des fraglichen Oeles, berechnet auf $C_{15}H_{26}O$ (P. fand 83—90 %). Auch die Gegenwart geringer Mengen verseifbarer (esterartiger?) Bestandteile konnte Parry mit alkoholischem Kali nachweisen.

Schimmel & Co.[4]) vereinfachten diese Parry'sche Acetylierungsmethode, indem sie das Sandelholzöl anstatt mit Eisessig mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 1½ Stunden gelinde kochen lassen (gefundener Gesamtsantalolgehalt ca. 97 %).

Alfred C. Chapman und Herbert E. Burgees[5]) sprechen eine aus dem Sandelholzöl gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 301—6° C. (spez.

[1]) Bull. Soc. chim. **37** (1882), 303.
[2]) Therap. Monatshefte 1887, No. 6.
[3]) Pharm. Journ. Transact. **55** (1895), 118.
[4]) Oktoberbericht 1895, 41.
[5]) Chem. News, **74** (1896), 95.

Gew. 0,979 bei 15° C., $[\alpha]_D$ — 14° 42′ bei 27° C., Molekularrefraktion 66,8) ebenfalls als einen Aldehyd — genannt Santalal — an. Mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, geht derselbe in die in glänzenden Tafeln krystallisierende Santalensäure vom Schmelzpunkt 76° C. über. Mit Phosphorpentoxyd entsteht aus dem Santalal ein Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 140—45° C. bei 25 mm Druck (spez. Gew. 0,936 bei 15° C., α + 5° 45′ bei 16° C.), welcher dem Cedren sehr ähnlich ist.

W. Dulière[1]) veröffentlichte 1897 eine längere Studie über Sandelholzöl und seine Verfälschungen und giebt darin den Minimalgehalt des Oeles an Santalol zu 94 % an.

Mit der therapeutischen Erforschung des Santalols hat sich Professor Riehl[2]) (Leipzig, Dermatolog. Institut) beschäftigt. Derselbe prüfte die Wirkung eines unter der Bezeichnung „Gonorol" von der Firma Heine & Co. in den Handel gebrachten sehr reinen Santalols (s. unten), um festzustellen, ob die beim innerlichen Gebrauch des ostindischen Sandelholzöles öfters auftretenden störenden Nebenwirkungen (akute Nephritis, Erytheme, Gastritis, Koliken, Blutharnen) auf Rechnung des Santalols oder der anderen „nicht sesquiterpenalkoholischen" Körper, welche das Gonorol nicht mehr enthält, zu setzen sind. Herr Prof. Riehl konnte in einer grossen Anzahl (ca. 50) von klinischen Fällen konstatieren, dass mit dem Gonorol bei Urethritis des Mannes (Tagesdosis 2—3 g 10—30 Tage lang) dieselbe günstige Wirkung erzielt wird, wie mit reinem Sandelholzöl, welches in einer parallelen Versuchsreihe in Vergleich gezogen wurde. Nebenwirkungen traten nur in einem Bruchteil der Fälle auf und beschränkten sich auf subjektive Symptome: Aufstossen, rasch vorübergehende Leibschmerzen, Nachempfindung des Geschmackes. Diese Erscheinungen machten sich meist nach den ersten Verabreichungen des Mittels bemerkbar und verschwanden bei fortgesetzter Behandlung spontan. Objektive auf den Einfluss des Medikamentes zu beziehende Erscheinungen, namentlich solche von Seite der Nieren, konnten niemals nachgewiesen werden. Auch blieb der Harn des Kranken eiweissfrei. Prof. Riehl bezeichnete auf Grund seiner Beobachtungen das Gonorol als ein ungefährliches Santalpräparat, namentlich in Vergleich mit Oelen, wie sie früher in den Handel kamen und welche nach seinen Erfahrungen wohl bedeutend häufiger subjektive Beschwerden und nicht selten auch ernstere Folgen verursachten.

J. Bloch[3]) hebt den hohen Wert des Sandelholzöles als antiblennorrhoisches Mittel hervor und empfiehlt dessen innerliche Verwendung. Seine Erfahrungen fasst derselbe dahin zusammen, dass das Oel sich am besten in akuten und chronischen Stadien der Blennorrhoe, sowie bei Cystisis colli bewährt (Tagesgaben von 2—3 g 4 Wochen lang) und dass dasselbe im reinen unverfälschten Zustande fast frei von Nebenwirkungen ist.

Wie Schimmel & Co.[4]) im vorigen Jahre mitteilten, wird Santalol durch Verseifung des rohen Oeles und Rektifikation unter vermindertem

---

1) Bullet. de l'acad. royale de Médec. de Belgique [4] sér. XI. 761.
2) Wien. klin. Wochschr. XI (1898), 1203.
3) Monatshefte f. prakt. Dermatologie XXVI (1898), 284.
4) Aprilbericht 1899, 43.

Druck oder mit überhitztem Wasserdampf gewonnen (s. unten). Um reines Santalol darzustellen, wurde ostindisches Sandelholzöl mit dem gleichen Gewicht Phthalsäureanhydrid und Benzol 1 Stunde lang auf ca. 80° C. erwärmt, der entstandene saure Phthalsäureester mittels Soda in das Natriumsalz übergeführt und in viel Wasser gelöst. Die Lösung wurde dann weiter zur Entfernung der „nicht alkoholischen Anteile" mit Aether ausgeschüttelt, die Santalylphthalsäure (Silbersalz Schmp. ca. 50° C.) mit Schwefelsäure gefällt und mit alkoholischem Kali verseift. Das abgeschiedene nun gereinigte Santalol betrug 85% des Gesamtöles und siedete bei 13 mm Druck zwischen 165—173° C. Die optische Drehung der einzelnen Fraktionen stieg von — 7° 20′ bis auf — 32° 30′. Hiernach ist das Santalol ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole, von denen der niedriger siedende optisch inaktiv bezw. vielleicht rechtsdrehend, der höher siedende stark linksdrehend ist. Die aus der Lösung des santalylphthalsauren Natriums mittelst Aether ausgeschüttelten Anteile, welche also mit der Phthalsäure nicht in wasserlösliche Verbindung getreten waren, siedeten bei 132—200° C. (11 mm Druck) und enthielten in den niedriger siedenden Fraktionen (132—164° C.) die Hauptmenge der im Oele vorkommenden Ester, welche daher von anderen Alkoholen als Santalol derivieren dürften.

Ziemlich gleichzeitig mit vorstehender Veröffentlichung teilten H. v. Soden und Fr. Müller[1]) die Ergebnisse einer früheren Untersuchung des Erstgenannten mit W. Göcke mit, welche die Schimmel'schen Angaben über das Vorkommen mehrerer Sesquiterpenalkohole im Santalol bestätigten (siehe unten). Die Genannten isolierten ferner aus den Nebenbestandteilen der Santalolfabrikation ein „Santalen" genanntes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom Siedepunkt 261—62° C., spez. Gewicht 0,898 bei 15° C. und optischer Drehung ca. —21° (100 mm-Rohr), welches mit 2 HCl oder 2 HBr und 4 Br flüssige Additionsprodukte giebt. Durch Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure nach dem Bertram'schen Verfahren ging dieses Santalen, analog dem Caryophyllen[2]), in einen zedernholzartig riechenden Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ über, welcher anscheinend optisch inaktiv ist, ein spez. Gewicht von 0,978 bei 15° C. und den Siedepunkt 160—65° bei 7 mm Druck besitzt. Das ostind. Sandelholzöl enthält ausserdem geringe Mengen stark riechender Phenole und fruchtartig riechender Substanzen, eine feste Säure vom Schmelzpunkt 154° C. und wahrscheinlich Borneol. —

E. J. Parry[3]) will ein krystallinisches Phenylurethan des Santalols $C_6H_5NH — COOC_{15}H_{25}$ vom Schmelzpunkt 237° C., welches in weissen Nadeln krystalliert, erhalten haben. (Schimmel & Co. bemerken hierzu in ihrem diesjährigen April-Bericht Seite 43, dass dieses vermeintliche Phenylurethan auch vielleicht Diphenylharnstoff sein könnte). —

Die letzte Veröffentlichung über den hier behandelten Gegenstand, welche die Angaben von v. Soden und Müller ergänzt, rührt von M. Guerbet[4])

[1]) Pharm. Zeitg. XLIV (15. April 1899), 259.
[2]) Wallach und Walker, Lieb. Annal. Bd. **271**, 288.
[3]) Chemist and Druggist **55** (1899), 1023.
[4]) Compt. rendus Bd. **130** (1900), 417.

her. Der französische Forscher studierte ein Oel, welches durch Destillation des Holzes mit Wasser gewonnen war und das auffallend niedrige spez. Gewicht 0,9684 bei 0° C. besass.[1]) Er verseifte dasselbe mit alkoholischem Kali und isolierte ausser dem bereits von v. Soden und Müller erwähnten Santalen (=β-Santalen Guerbet, spez. Gewicht 0,9139 bei 0° C., $[\alpha]_D$ — 28,55°) ein zweites „α-Santalen" genanntes Sesquiterpen vom Siedepunkt 252—52,5° C. (spez. Gewicht 0,9134 bei 0° C., $[\alpha]_D$ —14°). Das durch Fraktionierung im Vakuum abgetrennte Santalol wurde durch seinen sauren Phthalsäureester nach Hallers Verfahren[2]) gereinigt und durch weiteres Fraktionieren in ein niedriger siedendes „α-Santalol" von $[\alpha]_D$ —9,4° und ein etwas höher siedendes „β-Santalol" von $[\alpha]_D$ —25,3° zerlegt. Aus den Verseifungslaugen wurden ferner mit Schwefelsäure in Wasser lösliche und unlösliche Säuren abgeschieden. Erstere bestanden aus Essigsäure und wenig Ameisensäure; letztere aus einer festen, krystallinischen Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmelzpunkt 157° C., der „Teresantalsäure", und aus einer flüssigen „Santalsäure" $C_{15}H_{24}O_2$, welche durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt wurden. (Teresantalsäure geht zuerst über.) Die Santalsäure bildet eine farblose, viskose Flüssigkeit vom Siedepunkt 210—12° C. bei 20 mm Druck. Sie hat schwach saure Eigenschaften, ihre Salze werden durch Kohlensäure zersetzt. Das Baryumsalz krystallisiert aus verd. Alkohol in feinen Nadeln. Die Teresantalsäure krystallisiert in grossen, farblosen Prismen aus Alkohol vom Siedepunkt 183° C. bei 28 mm Druck. Ihr Calciumsalz krystallisiert mit $2\,H_2O$. Ausser diesen Verbindungen enthielt das Sandelholzöl noch einige Prozente eines Aldehyds $C_{15}H_{24}O$, „Santalal" genannt, welcher mit Hülfe seines Semikarbazons (Schmelzpunkt 212° C.) isoliert werden konnte. Letzteres spaltet mit konz. HCl den Aldehyd ab. Das Santalal ist eine pfefferartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 180° C. bei 40 mm Druck, welche mit Chromsäure oxydiert in Santalsäure übergeht. Nach Guerbet bedingen die niedrig siedenden Anteile des Sandelholzöles hauptsächlich den Geruch; doch ist deren Reindarstellung noch nicht gelungen. —

In Anschluss an ein Referat über die Guerbet'sche Arbeit teilen Schimmel & Co.[3]) schliesslich eine Beobachtung mit, welche geeignet ist, die bis jetzt für das Santalol angenommene Formel $C_{15}H_{26}O$ in Frage zu stellen. Sie fanden nämlich bei der Bestimmung eines aus reinem Santalol (durch den sauren Phthalsäureester hindurch gereinigt) dargestellten Santalylacetat einen Gehalt von 103,5 % $CH_3COO\,C_{15}H_{25}$. —

Reindarstellung des Santalols (=Gemisch von α- und β-Santalol nach Guerbet).

Bevor ich mich der Darstellung des Santalols zuwende, erscheint es mir notwendig, festzustellen, was gegenwärtig unter Santalol zu verstehen ist, da es sich herausgestellt hat, dass diese Bezeichnung

1) Vergl. hinten im „Nachtrag".
2) Comptes rendus Bd. **108**, 1308 und **122**, 865.
3) Aprilbericht **1900**, 44.

sich mit einem einheitlichen Körper nicht mehr deckt. Aus den Arbeiten der ersten Forscher geht hervor, dass dieselben mit diesem Begriff den „hochsiedenden" alkoholischen Anteil des Sandelholzöles bezeichnet haben, welcher die Hauptmasse des Oeles ausmacht. Unter „Santalol" sind daher nur die über ca. 300° C. siedenden von allen anderen Beimengungen befreiten sesquiterpenalkoholischen Anteile des ostindischen Sandelholzöles zu verstehen. Dieselben bestehen zum mindesten aus zwei einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen, von denen weiter unten noch die Rede sein wird.

Zur Darstellung eines so charakterisierten reinen Santalols habe ich im Frühjahr 1897 ein verhältnismässig einfaches Verfahren aufgefunden, welches ich mit Herrn Dr. Göcke seiner Zeit ausarbeitete. Dasselbe ist, wie ich hier gleichzeitig bemerken will, der Firma Heine & Co. patentiert worden (D. R. P. No. 110485 vom 4. Jan. 1898). Das nach demselben fabrizierte Produkt kommt unter dem Namen „Gonorol" in den Handel.

Behufs Ausführung dieses Verfahrens wird rohes Sandelholzöl mit 10% Kalihydrat in der 3fachen Menge 90%igen Spiritus gelöst, 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch die Ester zerlegt, freie Säuren und Phenole in wasserlösliche Salze übergeführt und andere Körper, wie Aldehyde, zerstört bezw. verharzt werden. Das verseifte dunkelbraune im Geruch durchaus veränderte Oel wird dann mit Wasser ausgefällt, sorgfältig mit warmem Wasser gewaschen (es ist praktisch den letzten Waschwässern etwas Essigsäure zuzusetzen, weil das dicke Oel Alkali hartnäckig zurückhält) und im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge siedet bei gutem Vakuum (8—10 mm) von 160—170° C. Zuerst destillieren stark aromatisch und eigentümlich riechende Substanzen über, dann kommen die geruchlosen Sesquiterpene und zuletzt das Santalol, während im Destillationsgefäss eine feste braune Masse (ca. 8—10%) zurückbleibt. Sämtliche Destillate sind im allgemeinen farblos. Durch wiederholtes Fraktionieren der Vorläufe kann man das Santalol völlig von den im Vakuum ca. 35° C. niedriger siedenden Sesquiterpenen trennen. Das auf diese Weise erhaltene Santalol (= Gonorol) beträgt ca. 80% des Gesamtöles und bildet ein wasserhelles dickes Oel vom spez. Gewicht 0,978 bis 0,980 bei 15° C. Es löst sich in 3 Teilen 70%igen Spiritus bei 20° C. klar auf und siedet in der Hauptsache bei 303—306° C., wobei es infolge geringer Zersetzung (über freier Flamme) einen brenzlichen Geruch annimmt. Die optische Drehung ist wegen wechselnder Mengenverhältnisse der α- und β-Verbindung (s. unten) verschieden und schwankt im allgemeinen zwischen 16 und 19°. Das Santalol

riecht nur noch schwach sandelholzartig und fehlt ihm namentlich der angenehm süssliche Geruch des rohen Sandelholzöles gänzlich, weil der diesen Geruch hervorbringende Körper durch die Verseifung direkt entfernt wird.

Wie die Untersuchungen von Herrn Prof. Riehl (l. c.) dargethan haben, ist das reine Santalol (Gonorol) als der medizinisch wirksame Bestandteil des ostindischen Sandelholzöles anzusehen. Dasselbe dürfte demnach berufen sein, das unreinere Sandelholzöl in der medizinischen Praxis zu ersetzen; seine baldige Aufnahme in das deutsche Arzneibuch ist daher nur eine Frage der Zeit. Die klinischen Erfolge, welche mit dem Sandelholzöle erzielt worden sind, dürften sich beim Gebrauch des Santalols schon deswegen erheblich vermehren, weil die Verfälschungen dieses Präparats wegen dessen vollkommener Farblosigkeit und leichten Löslichkeit in verdünntem Spiritus ungleich schwierigere und seltenere sein werden, als bei dem gelb gefärbten weniger leicht löslichen Sandelholzöl, dessen öftere therapeutische Misserfolge sicher in manchen Fällen auf die Verwendung von verfälschten Oelen zurückzuführen sind. — Farblosigkeit, spez. Gewicht 0,978—980 bei 15° C. und Löslichkeit in 3 Teilen 70%igen Spiritus bei 20° C. sind die wesentlichsten Kriterien für die Reinheit des Santalols. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass der Geschmack des Santalols ein unangenehmer und kratzender ist. Es wird daher am besten in Capsules dispensiert; bei einiger Geschicklichkeit kann man es jedoch auch ohne die geringste Belästigung in Oblaten einnehmen.

Zerlegung des Santalols in α- und β-Santalol.[1])

Herr Dr. Göcke hatte seiner Zeit (1897) das nach dem soeben beschriebenen Verfahren gewonnene Santalol durch eine häufige Fraktionierung in Vakuum in Fraktionen zerlegen können, deren optische Drehungen zwischen — 3° und — 33° schwankten. Beide, die Anfangsfraktion von $\alpha = -3^0$ und die Endfraktion von $\alpha = -33^0$ zeigten im übrigen so unerhebliche Differenzen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, dass an dem Vorhandensein zweier wahrscheinlich isomerer Santalole nicht zu zweifeln war. In der Abhandlung von Fr. Müller und mir (l. c.) ist dieser Anschauung Aussdruck gegeben worden. Ich habe nun vor einiger Zeit die Versuche, das Santalol durch einfaches Fraktionieren im

[1]) Die Veröffentlichung dieser noch nicht abgeschlossenen Versuche wurde durch kürzlich erschienene, denselben Gegenstand behandelnde Arbeiten von anderer Seite veranlasst.

Vakuum in seine beiden Komponenten (α- und β-Santalol nach Guerbet, l. c.) zu trennen, wieder aufgenommen. Da ich zuerst die Isolierung des α-Santalols beabsichtigte, so wurden die bei der Fabrikation des Santalols erhaltenen Anfangsfraktionen, welche schon fast frei von Sesquiterpenen waren und voraussichtlich die etwas niedriger siedende α-Verbindung in grösserer Menge enthielten, als Ausgangsmaterial benutzt (in Arbeit genommen 2,5 Kilo Oel vom spez. Gewicht 0,974 bei 15° C. und optischer Drehung — 14°). Die Fraktionierung war eine sehr langwierige und mühevolle und wurde in der Weise geleitet, dass die Fraktionen von gleicher optischer Drehung und gleichem spez. Gewicht vereinigt und dann wieder fraktioniert wurden und so fort. Schliesslich erhielt ich nach einer ausserordentlich grossen Anzahl von Fraktionierungen folgendes Gesamtbild:

I. Vorläufe = Kilo 0,500 ca. Spez. Gewicht 0,950 bis 0,975 bei 15° C. Optische Drehung — 24° bis — 2° 50'. Bestehen vorwiegend aus Sesquiterpenen (α- und β-Santalen) und α-Santalol. Mit steigendem spez. Gewicht und sinkender Linksdrehung nimmt der Gehalt an Sesquiterpenen ab, der an α-Santalol dagegen zu.

II. Mittelfraktion A. = Kilo 0,200 ca. Spez. Gewicht 0,9783 bei 15° C. Optische Drehung + 0° 30'. Siedepunkt ca. 300-302° C. — Besteht fast ausschliesslich aus α-Santalol. Santalolgehalt: 91,27% (auf $C_{15}H_{24}O$ berechnet).

III. Mittelfraktionen B. = Kilo 1,000 ca. Spez. Gewicht 0,978 — 0,9773 bei 15° C. Optische Drehung — 1° 30' bis — 17°. Bestehen aus viel α- und wenig β-Santalol. Letzteres nimmt mit steigender Linksdrehung zu.

IV. Mittelfraktionen C. = Kilo 0,400 ca. Spez. Gewicht 0,9775 — 0,979. Optische Drehung — 18° bis — 40° 30'. Gemenge von α- und β-Santalol. Letzteres überwiegt in den stark links drehenden Fraktionen.

V. Letzte Fraktion = Kilo 0,050 ca. Spez. Gewicht 0,980 bei 15° C. Optische Drehung — 46°. Siedepunkt 308—311° C. Enthält in der Hauptsache β-Santalol. Santalolgehalt: 101,82% (auf $C_{15}H_{26}O$ berechnet), 101,08% (auf $C_{15}H_{24}O$ berechnet).

Die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen, von den spez. leichteren Vorläufen abgesehen, differierten nur um wenige Grade. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass das α-Santalol sich hauptsächlich in der schwach rechts drehenden Fraktion A. befinden muss, welche jedoch noch „nicht alkoholische" Verunreinigungen enthält, wie aus den Santalolgehalt von ca. 91% hervorgeht. Es wurde daher eine Reinigung mittels des sauren Phthalsäureesters vorgenommen.

Reindarstellung des α-Santalols $C_{15}H_{23} \cdot OH$.

50 gr der Mittelfraktion A. (von $\alpha = +0^0 30'$) wurden mit 50 g Phthalsäureanhydrid und 30 g Benzol 3 Stunden lang auf ca. 80° C. erhitzt und nach dem Erkalten durch Auflösen in Aether von dem zurückbleibenden nicht in Reaktion getretenen Phthalsäureanhydrid (ca. 18 g) befreit. Der erhaltene saure Ester des Santalols, aus dem durch Abblasen mit Dampf, Aether und Benzol entfernt worden waren, bildete eine bräunliche dickflüssige Masse, (ca. 80 g), welche mit einer Lösung von 30 gr Kaliumbikarbonat in ca. 500 g Wasser kalt durchgeschüttelt wurde, wodurch die α-Santalylphthalsäure als Kaliumsalz anscheinend in Lösung ging. Diese Lösung, eine gallertartige opalisierende Flüssigkeit, wurde weiter mit ca. 2 Liter Wasser verdünnt, worauf milchige Trübung eintrat, und dann behufs Entfernung der nicht mit Phthalsäure in Verbindung getretenen Anteile 5 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen beim Verdunsten ca. 16 g eines dicken Oeles, welches schwerer wie Wasser war, einen strengen sandelholzartigen Geruch besass und in der Hauptsache aus Phthalsäureestern des Santalols noch bestand. Es gab beim Verseifen mit alkoholischem Kali und Rektifizieren in Vakuum ein farbloses, ebenfalls sandelholzartig riechendes schwach linksdrehendes Oel ($-0^0 25'$) von 0,978 spez. Gewicht bei 15° C, das bei ca. 300° C. siedete und 63% Santalol enthielt.

Anscheinend ist hiernach die zum Auflösen des gesamten α-santalylphthalsauren Kaliums angewendete Menge Wasser nicht ganz genügend gewesen. Auch schien ein geringer Teil des Santalols nicht verestert worden zu sein. — Nach dieser Untersuchung sind die in der Mittelfraktion A. vorhandenen geringen Mengen der nicht aus Santalol bestehenden Substanzen, wie aus der schwachen Linksdrehung und dem hohen spez. Gewicht gefolgert werden kann, nicht Sesquiterpene. Sie enthalten vielmehr einen dritten noch unbekannten Körper, welcher stark sandelholzartig riecht und welcher einen dem Santalol (Gonorol) noch anhaftenden schwachen Sandelholzgeruch teilweise mit bedingt.

Die durch Ausäthern gereinigte Lösung des α-santalylphthalsauren Kalium wurde mit 120 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) gefällt und 3 mal ausgeäthert. Die Ausätherungen hinterliessen ca. 70 g ölige α-Santalylphthalsäure, welche mit 30 g KOH, in 100 g 90%igem Alkohol gelöst, angerührt und mehrere Stunden stehen gelassen wurde. Schliesslich erwärmte ich noch einige Zeit auf dem Wasserbade, schied dann das verseifte α-Santalol mit Wasser (ca. 1 Liter) ab und ätherte aus. Es wurden so ca. 36 g α-Santalol erhalten vom spez. Gewicht

0,9773 bei 15° C., optische Drehung + 1°, welche im Vakuum bei 8 mm Druck gesiedet wurden (Therm. ganz in Dampf):

	Gewicht in %	Siedepunkt bei 8 mm Druck	spez. Gewicht bei 15° C.	Opt. Drehung (100mm-Rohr) bei 18° C.	Siedepunkt bei 752 mm
Fraction 1 . .	3%	154—54½° C.	—	—	
„ 2 . .	16 „	154½—55 „	0,977	+ 1° 50′	
„ 3 . .	28 „	155 — 55 „	0,977	+ 2° 4′	301—302° C.
„ 4 . .	35 „	155 — 55 „	0,977	+ 1° 40′	
„ 5 . .	12 „	155 — 56 „	—	— 2° 50′	
Rückstand . .	6 „	—	—	—	

Die beiden Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und als genügend reines α-Santalol betrachtet. Eine Santalolbestimmung derselben ergab: 100,36%, auf $C_{15}H_{26}O$ berechnet, bezw. 99,64%, auf $C_{15}H_{24}O$ berechnet.

Wurde auch durch diesen Befund die Formel $C_{15}H_{26}O$ für das α-Santalol nicht unwahrscheinlich gemacht (vergleiche hierüber Schimmel & Co. l. c.), so ergaben doch mehrere Elementaranalysen der zusammengegebenen Fraktionen 3 und 4, welche Herr Dr. Rojahn die Freundlichkeit hatte, auf meine Veranlassung vorzunehmen, deren Unrichtigkeit:

I. 0,1328 g Substanz gaben 0,3978 g CO_2 u. 0,1324 g H_2O.
II. 0,1160 „ „ „ 0,3475 „ CO_2 „ 0,1164 „ H_2O.

Berechnet auf $C_{15}H_{26}O$	$C_{15}H_{24}O$.	Gefunden: I.	II.
C in % = 81,08	81,81	81,70	81,70
H in % = 11,71	10,91	11,07	11,14.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass auch das aus der Mittelfraktion A (von α = + 0° 30′) durch Phthalsäureanhydrid erhaltene α-Santalol noch geringe Mengen der links drehenden β-Verbindung enthält und demnach noch nicht als „absolut rein" betrachtet werden kann. Der einheitliche Siedepunkt desselben und die grosse Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen sowie die sonstigen im Laufe der Untersuchung gemachten Beobachtungen lassen jedoch folgenden Schluss zu:

Das α-Santalol ist sehr wahrscheinlich ein Sesquiterpenalkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$ und bildet den Hauptbestandteil des sog. Santalols und des ostindischen Sandelholzöles. Es stellt eine ganz schwach sandelholzartig riechende dicke farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,977 bei 15° C. dar und besitzt geringe Rechtsdrehung.

Sein Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei 301 bis 302° C. im Vakuum bei 8 mm bei 155° C.

Die aufgestellte Formel $C_{15}H_{24}O$ findet eine weitere Unterstützung durch Esterbestimmungen, welche mit ½ norm.-alkoholischer Kalilauge an reinem α-Santalylacetat vorgenommen wurden, und welche einmal 99,90 %, ein anderes Mal 100,20 % $CH_3COO \cdot C_{15}H_{23}$ ergaben.

Das α-Santalylacetat, dargestellt nach dem bei der Santalolbestimmung üblichen Verfahren aus einem mit Phtalsäureanhydrid gereinigtem α-Santalol von der optischen Drehung + 1° 30′, wurde durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Spez. Gewicht bei 15° C. 0,988, optische Drehung ca. + 3°, Siedepunkt: 311 bis 312° C.

Die Grösse der Rechtsablenkung des polarisierten Lichtstrahls für das α-Santalol habe ich wegen Mangel an genügendem Untersuchungsmaterial noch nicht genau feststellen können.

β - Santalol.

Die Isolierung dieses zweiten Sesquiterpenalkohols des Sandelholzöls ist in analoger Weise wie die des α-Santalols in Angriff genommen worden. Aus den vorliegenden Fraktionierungs- und Bestimmungsergebnissen kann man bis jetzt nur folgern, dass das β-Santalol vielleicht ebenfalls die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ und eine über —45° hinausgehende opt. Drehung hat.

Santalen (= β - Santalen Guerbet).

In der Abhandlung von Müller und mir (l. c.) werden die Eigenschaften eines im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden, „Santalen" genannten Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$, beschrieben. Dasselbe wurde in der Weise dargestellt, dass die bei der Fabrikation des Santalols—Gonorols abfallenden niedrig siedenden Vorläufe, welche ein spez. Gewicht von ca. 0,900 besassen, nochmals mit 10 % Kalihydrat, in der 3 fachen Menge 96 % igen Alkohol gelöst, einige Stunden am Rückflusskükler erhitzt wurden. Das durch Wasser abgeschiedene und gewaschene Oel wurde mit Dampf abgetrieben und im Vakuum fraktioniert. Abgesehen von einem Vor- und Nachlauf zeigten die einzelnen Fraktionen fast gleichen Siedepunkt (ca. 128° C. bei ca. 10 mm Druck) und dasselbe spez. Gewicht 0,898 bei 15° C. während ihre optischen Drehungen erheblich — zwischen —20° und —30° — differierten. Der Siedepunkt lag bei gewöhnlichem Atmosphärendruck in der Hauptsache bei 261—62° C.

Ausser diesem Sesquiterpen hat Guerbet (l. c.) noch ein um ca. 10° C. niedriger siedendes zweites im ostind. Sandelholzöle auf-

gefunden. Er bezeichnete letzteres als α-, das in unserer Abhandlung erwähnte dagegen als β-Santalen, welche Benennung ich acceptiere. Diese Angaben von Guerbet und die von mir gemeinschaftlich mit Müller seinerzeit beobachtete verschiedene Drehung der einzelnen β-Santalen Fraktionen lassen es als zweifellos erscheinen, dass unser β-Santalen trotz seines sehr konstanten Siedepunkts noch α-Santalen enthielt. Ich werde daher umsomehr Gelegenheit nehmen, die angegebenen physikalischen Konstanten des β-Sesquiterpens zu kontrollieren, als mir die bei der Santalol-(Gonorol)-Fabrikation als Abfallprodukte erhaltenen Sesquiterpene in reichlicher Menge zur Verfügung stehen. Es dürfte übrigens die von Guerbet angegebene optische Drehung des β-Santalens (—28,55°) etwas zu niedrig sein. Wenigstens habe ich gelegentlich einer Durchfraktionierung einer grösseren Menge der Sesquiterpene auch Fraktionen mit der optischen Drehung von —34° beobachtet.

Teresantalsäure.

Guerbet (l. c.) hat aus den alkoholischen Verseifungslaugen des ostindischen Sandelholzöles eine feste krystallinische Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmp. 157° C. isolieren können, welche er Teresantalsäure nannte. Diese Säure ist mit jener krystallinischen Säure vom Schmp. 154° C. identisch, welche bereits vor Jahresfrist in der mehrfach citierten Abhandlung von Müller und mir erwähnt worden ist. Herr Fr. Müller hat eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Säure vorgenommen, worüber in der nachstehenden Abhandlung berichtet wird.

Die Teresantalsäure kommt im „freien“ Zustande (vielleicht auch im veresterten) im Sandelholzöl vor. Man erhält sie in einfachster Weise, indem man das rohe Oel wiederholt mit 10%iger Natriumbikarbonatlösung ausschüttelt und die filtrierten alkalischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die rohe ausgefällte Säure wird dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Trotzdem die Säure frei im Sandelholzöl enthalten ist, lässt sie sich doch nur durch wiederholtes bezw. längeres Schütteln des Oeles mit Bikarbonatlösung annähernd vollständig entfernen; eine Erscheinung, welche durch den Umstand, dass die Teresantalsäure sich in Bikarbonatlösung nur langsam auflöst, ihre Erklärung findet. Der Gehalt der Säure im ostindischen Sandelholzöle beträgt ca. ¼—½%.

Die Untersuchung der Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles wird im Laboratorium von Heine & Co. fortgesetzt. —

Leipzig, im Mai 1900.

Nachtrag.

Das Manuskript dieser Arbeit war schon ziemlich fertig gestellt worden, als eine zweite Abhandlung von M. Guerbet[1]) über „Santalene und Santalole" erschien, deren Inhalt ich hier kurz wiedergeben will.

Santalene. — α-Santalen: Siedepunkt 253—54° C. (korr.), spez. Gewicht bei 0° C. 0,9134, $[\alpha]_D - 13,98°$. — β-Santalen: Siedepunkt 263—64° C. (korr.), spez. Gewicht bei 0° C. 0,9139, $[\alpha]_D -28,55°$.

Beide Sesquiterpene geben nach ca. 120 stündigem Erhitzen mit Eisessig auf 180—90° C (Rohr) schwach und angenehm riechende Acetate, $CH_3COO . C_{15}H_{25}$, in geringer Menge (ca. 2½%). Das α-Acetat siedet unter 14 mm Druck bei 164—65° C., das β-Acetat bei 167—68° C. — Mit trocknem Salzsäuregas in ätherischer Lösung (Kältemischung) entstehen aus den Santalenen flüssige Chlorhydrate $C_{15}H_{24} . 2HCl$, welche im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar sind und Rechtsdrehung besitzen ($[\alpha]_D + 6°$ bezw. + 8° für α- und β-Chlorhydrat). — Lässt man ferner eine Lösung von Nitrosylchlorid in Petrol-Aether auf die in dem gleichen Lösungsmittel aufgenommenen Sesquiterpene unter guter Abkühlung einwirken, so bilden sich die entsprechenden Nitrosochloride, $C_{15}H_{24} . NOCl$, in guter Ausbeute (50% der Theorie). — Die α-Verbindung krystallisiert in Prismen vom Schmelzpunkt 122° C., welche in Alkohol und Essigäther sehr wenig, in Petroläther oder Ligroin leicht löslich sind. Mit Piperidin geht dieselbe in das in Alkohol sehr leicht lösliche α-Santalennitrolpiperidin, $C_{15}H_{24}<{}^{NC_5H_{10}}_{NO}$ vom Schmelzpunkt 108—9° C. über. Das β-Santalen bildet dagegen zwei isomere, in Alkohol lösliche Nitrosochloride, welche durch fraktionierte Krystallisation aus 95% Alkohol getrennt werden können. Das schwerer lösliche schmilzt bei 152° C. (Nitrolpiperidin Schmelzp. 101°), das andere vorwiegend entstehende bei 106° C. (Nitrolpiperidin Schmelzp. 104—5° C.).

Santalole. Das durch seinen sauren Phthalsäureester hindurch gereinigte Santalol wurde durch eine sehr häufige fraktionierte Destillation im Vakuum unter Benutzung eines Aufsatzes von le Bel-Henninger in α- und β-Santalol zerlegt. α-Santalol: Siedepunkt 300—301° C., bei 13 mm Druck 162—63° C., spez. Gewicht bei 0° C. 0,9854, $[\alpha]^D - 1,2°$. Acetat siedet bei 308—310° C. — β-Santalol: Siedepunkt 309—310° C., bei 14 mm Druck 170—71° C., spez. Gewicht bei 0° C. 0,9868, $[\alpha]_D - 56°$. Acetat siedet bei 316—17° C. — Durch wasserentziehende Mittel wie Kaliumbisulfat oder Phosphorsäureanhydrid spalten beide Santalole Wasser ab und gehen in Iso-

[1]) Compt. rendus, Bd. **130**, (1900), 1324.

santalene, $C_{15}H_{24}$ über (terpentinartig riechende Flüssigkeiten). Das α-Isosantalen siedet bei 255—56° C. und zeigt $[\alpha]_D + 0,2°$, das β-Isosantalen bei 259—60° C., $[\alpha]^D + 6,1°$. Die beiden Santalole sind primäre Alkohole der Formel $C_{15}H_{26}O$. Die Konstanten ihrer Esterifizierungsgeschwindigkeiten und -grenzen sind für die α-Verbindung 41,7 und 68,5, für die β-Verbindung 43,6 und 69.

Verf. bemerkt zum Schluss, dass infolge eines Irrtums das spez. Gewicht des Sandelholzöles in seiner ersten Arbeit (l. c.) fälschlich mit 0,9684 anstatt 0,9871 bei 0° C. angegeben worden sei.

Wie man sieht, kommt Guerbet bei ungefähr gleicher Arbeitsweise bezüglich des α-Santalols in zwei Punkten zu wesentlich anderen Resultaten wie ich. Nach ihm ist das α-Santalol ein schwach links drehender Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$; nach meiner Untersuchung dreht derselbe schwach rechts und hat die Formel $C_{15}H_{24}O$. Ich glaube, dass Herr Guerbet doch noch nicht lange genug fraktioniert hat, um den Gehalt des stark links drehenden β-Santalols im α-Santalol auf ein solches Minimum zu reduzieren, dass die Rechtsdrehung des letzteren zum Vorschein kam. Da ferner weder die Richtigkeit der Formel $C_{15}H_{26}O$ für den α-Alkohol, noch die der Formel $C_{15}H_{24}$ für das aus ersterem abgespaltene α-Isosantalen durch Analysen bestätigt wird, so halte ich meine oben begründete Ansicht über die Zusammensetzung des α-Santalols aufrecht.

II. Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöles.[1])

Von Friedrich Müller.

(Eingegangen den 11. VI. 1900.)

Als Material für die nachstehend beschriebenen, im Laboratorium der Firma Heine & Co., Leipzig, ausgeführten Untersuchungen diente ein von der genannten Firma durch Dampfdestillation aus dem zerkleinerten Holze von *Santalum album L.* gewonnenes Oel (ostind. Sandelholzöl). Indessen ging ich nicht direkt von dem so erhaltenen rohen Oele aus, sondern von zwei besonders interessierenden Bestandteilen desselben, einmal den sich bei der Destillation ergebenden Vor-

[1]) Die Publikation meiner bereits im Herbst 1899 durch äussere Umstände unterbrochenen Versuche erfolgt in diesem noch nicht völlig abgerundeten Zustande infolge verschiedener Veröffentlichungen von anderer Seite über denselben Gegenstand.

läufen des zu ca. 90% aus schweren flüchtiger Sesquiterpenalkoholen bestehenden Oeles und sodann von den im rohen Sandelholzöl teils in freiem Zustande, teils in Form von Estern vorkommenden sauren Komponenten desselben. Letztere wurden z. T. aus den Verseifungslaugen des Oeles gewonnen, die sich bei dem der genannten Firma patentierten Verfahren[1]) ergeben.

I. Untersuchung der Vorläufe.

Ich ging bei dieser Untersuchung von einem 3550 g wiegenden ersten Vorlauf aus, der bei der Wasserdampf-Destillation von etwa 300 Kilo Sandelholzöl erhalten war. Da dieser Vorlauf nicht ganz unerhebliche Mengen einer festen Säure in freiem Zustande, der Teresantalsäure enthielt, von der im 2. Teil dieser Abhandlung die Rede sein soll, so wurde er vor weiterer Verarbeitung zunächst mit ca. 3 %iger[2]) Natronlauge durchgeschüttelt. Das so erhaltene, gut gewaschene, säurefreie Produkt wurde einer oft wiederholten, sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Nach successiver Fortlassung der etwa bis 135° herab (15 mm Druck) siedenden Anteile, die nach einer privaten Mitteilung des Herrn H. v. Soden Körper von sesquiterpenartigem Charakter enthalten sollten[3]), die mich hier weniger interessierten, erhielt ich folgende Fraktionen:

Fraktion	Sdp. 15 mm	Gewicht, g	Spez. Gew. (15°)	Opt. Drehung (100 mm-Rohr)
1	35— 37°	100	0,872	— 0°30′
2	37— 40°	4	0,873	—
3	40— 45°	3	0,876	—
4	45— 50°	4	0,879	—
5	50— 60°	3	0,881	—
6	60— 70°	9	0,893	—14°20′
7	70— 80°	16	0,945	—20°
8	80— 90°	77	0,980	—28°15′

[1]) Behandlung des rohen Oeles mit heissem alkoholischen Alkali. D.R.-P. No. 110485.

[2]) Kohlensaure Alkalien sind weniger zu empfehlen, da sie die schwache Säure nicht quantitativ entfernen; in konzentrierten Laugen sind die Salze der Säure schwer löslich.

[3]) Die Elementar-Analyse einer derartigen Fraktion vom Siedepunkt ca. 262° (gew. Druck) ergab auf $C_{15}H_{24}$ stimmende Zahlen.

Fraktion	Sdp. 15 mm	Gewicht, g	Spez. Gew. (15°)	Opt. Drehung (100 mm-Rohr)
9	90—100°	71	0,978	— 35° 45′
10	100—110°	40	0,963	— 29° 30′
11	110—120°	72	0,927	— 13° 35′
12	120—122°	68	0,909	— 11° 50′
13	122—124°	214	0,902	— 13° 15′
14	124—126°	334	0,898	— 19° 37′
15	126°	608	0,898	— 17° 20′
16	126—128°	140	0,896	— 24° 25′
17	128—130°	27	0,896	— 30°
18	130—132°	81	0,899	— 29° 22′
19	132—134°	62	0,899	— 26° 10°
20	134—136°	46	0,899	— 26°
21	136—138°	13	0,902	— 29° 25′

Die niedrigeren Fraktionen zeigten einen äusserst intensiven pinen- und kampherartigen Geruch. Die Intensität desselben nimmt mit steigendem Siedepunkt stark ab und die über 120° etwa siedenden Fraktionen besitzen nur noch einen sehr schwachen Geruch.

Wie aus den in der Tabelle zusammengestellten Eigenschaften der Fraktionen hervorgeht, sind darin anscheinend mindestens 3 verschiedene Körper enthalten, einer von sehr niedrigem Siedepunkt und niedrigem spez. Gewicht (Fraktion 1), einer von hohem spez. Gewicht und hoher opt. Drehung (Fraktionen 8 und 9) und ein bei ca. 126° und 15 mm Druck siedender, mit dem spez. Gewicht von ca. 0,899, der die Hauptmenge der Fraktionen 13 — 21 ausmacht. Auch die letzteren Fraktionen bestehen nach ihren Eigenschaften zweifellos fast ausschliesslich aus den Sesquiterpenen, deren Anwesenheit im Sandelholzöl schon früher von H. v. Soden und mir konstatiert ist[1]), und die Guerbet[2]) jüngst in 2 Isomere, α- und β- Santalen, zerlegt hat. Bei den Sesquiterpenen habe ich mich darauf beschränkt, zu konstatieren, dass die Hauptfraktion vom Siedepunkt 126° (15 mm Druck) weder mit Nitrosylchlorid[3]) noch mit den Halogenen nach den gebräuchlichen Methoden feste Derivate lieferte.

[1]) H. v. Soden und F. Müller, Pharm. Ztg. 44, 258. — Vgl. auch die vorstehende Arbeit von H. v. Soden.

[2]) Guerbet, Comptes rendus, 1900, I, 417.

[3]) Guerbet (Comptes rendus 1900, I, 1324) hat inzwischen nach anderer Methode krystallisierte Santalennitrosochloride erhalten.

Santen: C_9H_{14}.

Die beim Fraktionieren der Sandelholzölvorläufe erhaltene, am niedrigsten siedende Fraktion (Sdp. 35—37° bei 15 mm Druck) wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und lieferte folgende Fraktionen:

Sdp. 760 mm:	1) 139—140°	73 g	D_{15}	= 0,8715
„ 760 „	2) 140—142°	8 „	„	= 0,876
„ 760 „	3) 142—145°	4 „	„	= 0,877
„ 760 „	4) 145—150°	2 „	„	= 0,880.

Ein Teil der so erhaltenen Hauptfraktion wurde nochmals, über metallischem Natrium, destilliert. Die Gesamtmenge siedete konstant bei 139—140° und zeigte ein spez. Gewicht von 0,8710 bei 15°. Analysen (des über Natrium destillierten Produktes):

1) Subst. 0,1108: H_2O = 0,1166, CO_2 = 0,3574 g
2) „ 0,0980: H_2O = 0,1024, CO_2 = 0,3172 „

Gefunden: 1)	C = 87,97%,	H = 11,69%
„ 2)	C = 88,27 „	H = 11,61 „
Berechnet für C_9H_{14}:	C = 88,52 „	H = 11,48 „
„ „ $C_{10}H_{16}$:	C = 88,23 „	H = 11,76 „

Nicht nur der Siedepunkt, sondern auch die Analysen sprechen für die Formel C_9H_{14}, welche durch die Analysen der folgenden Derivate sichergestellt wird. Es liegt somit ein neuer Kohlenwasserstoff vor, der ein nächst niedrigeres Homologes der Terpene $C_{10}H_{16}$ darstellt. In der That weist dieser Kohlenwasserstoff, den ich als Santen bezeichnen will, in mehreren Punkten eine bemerkenswerte Aehnlichkeit namentlich mit dem Pinen auf. Sein Geruch nicht nur erinnert an Pinen mit einem Anklang an Kampher, sondern er liefert auch ein festes Salzsäureadditionsprodukt, das in Geruch und Verhalten frappante Aehnlichkeit mit Pinenchlorhydrat besitzt. Mit Nitrosylchlorid und salpetriger Säure giebt er feste Additionsprodukte.

Santen-Nitrosochloride.

Es gelingt leicht, aus dem Santen nach folgender Vorschrift ein prachtvoll kornblumenblaues Nitrosochlorid zu erhalten. In ein durch Kältemischung gut abgekühltes Gemenge von 5 g Santen, der gleichen Menge Eisessig und 6 g Aethylnitrit tropft man langsam 7,5 ccm konzentrierte Salzsäure (33%) worauf sich die Hauptmenge des Nitrosochlorids in schönen Krystallen abscheidet. Den in den Laugen gelösten Rest bekommt man, wenn man den Alkohol noch aus der Kältemischung schnell abdunstet. Man erhält so leicht aus dem Santen das gleiche Gewicht Nitrosochlorid, das man am besten schnell absaugt und mit wenig auf —20° abgekühltem Alkohol nachwäscht. Das blaue Nitrosochlorid zeichnet sich durch eine grosse Löslichkeit

in fast allen organischen Lösungsmitteln aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 108°. Zum Unterschied von der gleich zu erwähnenden farblosen Modifikation will ich die blaue α-Nitrosochlorid nennen. Nach kurzer Zeit nämlich, oft schon nach wenigen Stunden, geht die α-Modifikation des Santennitrosochlorids in eine weisse Modifikation über, die ich als β-Santennitrosochlorid bezeichnen will. Diese Polymerisation — denn mit einer solchen hat man es zweifellos zu thun — kündigt sich zunächst dadurch an, dass die schöne Farbe des α-Nitrosochlorids anfängt unscheinbarer zu werden, worauf dann die Umwandlung im Laufe weniger Tage vollendet ist. Die β-Modifikation zeichnet sich durch eine auffallende Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie durch eine erheblich grössere Beständigkeit aus. Beim erhitzen auf ca. 90° färbt es sich intensiv blau unter Zurückverwandlung in die blaue α-Modifikation, um sodann wie diese unter Zersetzung bei 108° zu schmelzen.

Ueber sehr ähnliche Verhältnisse hat kürzlich Wallach[1]) beim Pinol berichtet. Hier bildet sich zunächst ein farbloses, bimolekulares Nitrosochlorid, das bei steigender Temperatur in die monomolekulare, intensiv blaugefärbte Form übergeht. Beim Santen erhält man primär das blaue Nitrosochlorid, das sich schnell zu der farblosen Modifikation polymerisiert. Jedoch tritt auch hier beim Erwärmen wieder Spaltung in die blaue Form ein.

Analyse des α-Nitrosochlorids:
0,2546 g gaben im Bombenrohr 0,1922 g AgCl.
Gefunden: Cl = 18,64%. Ber. für $C_9H_{14}NOCl$: Cl = 18,89%.

Santennitrolamine.

Charakteristische, krystallisierte Nitrolamine konnten bei der Umsetzung des α-Nitrosochlorids mit verschiedenen Basen nicht erhalten werden. Mit Piperidin resultierte lediglich ein grünlich gefärbtes Oel, Toluidin zersetzte das Nitrosochlorid völlig; mit Anilin und β-Naphtylamin wurden zwar dunkelgefärbte bezw. ziegelrote feste Reaktionsprodukte erhalten, dieselben sind aber kaum zu reinigen und nicht geeignet, das Santen zu charakterisieren.

Santennitrosit.

Auch mit salpetriger Säure liefert das Santen ein intensiv blau gefärbtes, festes Additionsprodukt. Ueberschichtet man eine Lösung von 5,5 g Natriumnitrit in 15 g Wasser mit einer solchen von 2,5 g Santen in ca. 20 g Aether und tropft dann langsam eine Lösung von

---

1) Wallach, Ann. 306, 278.

3,9 g konzentrierter Salzsäure (ca. 33%) ein, so bläut sich die ätherische Schicht nach kurzer Zeit und nach beendigter Reaktion hinterbleibt beim Verdunsten des mit Wasser gewaschenen Aethers eine erhebliche Menge (ca. 4 g) eines blauen krystallinischen Körpers. Sein Verhalten gegenüber manchen Lösungsmitteln, wie Petroläther, deutet darauf hin, das kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge eines blauen mit einer geringeren Menge eines grünen Körpers entstanden ist, zu deren Trennung noch keine Versuche unternommen wurden. Auch dieser nitrositartige Körper schien sich — vielleicht nur in noch nicht reinem Zustande — nach einigen Wochen zu zersetzen.

Santenchlorhydrat.

Sättigt man eine Lösung des Santens in etwa dem gleichen Gewicht trockenen Aethers vorsichtig mit trockner, gasförmiger Salzsäure, so hinterbleibt bei schnellem Verdunsten des Aethers ein festes, farbloses Hydrochlorid. Man lässt am besten den Aether schnell völlig verdunsten, da das Chlorhydrat schon in Aetherdämpfen sofort zerfliesst, und presst es kurze Zeit auf Thon ab. Der Körper ist in Geruch und Flüchtigkeit kaum von Pinenchlorhydrat zu unterscheiden, auch gegen etwas erhöhte Temperatur sowie Spuren von Feuchtigkeit ist er sehr empfindlich. Um ihn in guter Ausbeute zu erhalten, muss man frisch destilliertes Santen verwenden. Das Hydrochlorid scheint sich leicht zu isomerisieren, da es nach wenigen Tagen sowohl an der Luft wie auch im Exsiccator sich verflüssigte. Den Schmelzpunkt konnte ich zu etwa 80° ermitteln, indessen dürfte derselbe vielleicht noch etwas höher liegen.

Ein schon einige Tage altes und daher nicht mehr ganz einwandfreies Präparat des Santenhydrochlorids gab folgende Analyse:

Subst. 0,1876: $AgCl = 0,1630$ g.

Gefunden: $Cl = 21,45\%$. Ber. für $C_9H_{14} \cdot HCl$: $Cl = 22,35\%$.

Immerhin ist ersichtlich, dass Santen ein Monochlorhydrat bildet.

Santentribromid.

Zur Charakterisierung des Santens gut geeignet ist das Tribromid. Man erhält es, wenn man in eine trockene Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs, die durch eine gute Kältemischung gekühlt wird, die 2 Mol. entsprechende Menge Brom vorsichtig eintropft. Nach einiger Zeit beginnt eine allmählich stärker werdende Abspaltung von Bromwasserstoff. Ist alles Brom eingetragen, so lässt man den geringen Ueberschuss desselben zweckmässig zusammen mit dem Chloroform abdunsten. Es hinterbleibt ein schweres Oel, dass an einem kühlen

Ort nach wenigen Tagen fast völlig erstarrt. Die nach Abpressen auf kaltem Thon erhaltenen etwas klebrigen Krystalle schmelzen nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 62—63° und haben die Zusammensetzung $C_9H_{18}Br_3$.

Analysen:

1) Subst. 0,1935: H_2O = 0,0671, CO_2 = 0,2088 g
2) „ 0,2064: AgBr = 0,3174 g
3) „ 0,1906: AgBr = 0,2952 „

Gefunden:	C = 29,43%,	H = 3,85%,	Br = 65,44%
„	—	—	2) Br = 65,91 „
Ber. für $C_9H_{18}Br_3$:	C = 29,92%,	H = 3,60%,	Br = 66,48 „

Oxydation des Santens.

Um eventl. einen Fingerzeig bezüglich der Konstitution des Santens zu bekommen, wurde eine geringe Menge desselben oxydiert. Verbraucht wurde die etwa 5 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat. Aus der Oxydationslauge konnte indessen nur eine sehr geringe Menge einer flüssigen, ziemlich wasserlöslichen Säure gewonnen werden, von deren Untersuchung wegen zu geringer Menge Abstand genommen werden musste.

Ketone aus Sandelholzvorläufen.

Die oben (Seite 367) erhaltenen bei ca. 80—100° (15 mm) siedenden Fraktionen 8 und 9, die sich durch ein auffallend hohes spez. Gewicht auszeichneten, enthalten als Hauptbestandteil ein neues Keton $C_{11}H_{16}O$. Zur Isolierung desselben empfiehlt sich sein Semikarbazon. Das Oxim war nicht nur beim Behandeln der Fraktionen mit überschüssigem Hydroxylamin schwer fest zu erhalten, sondern bildete auch bei der Abspaltung des Stickstoffs kein Keton zurück. Mit alkoholischem Semikarbazid hingegen gab das rohe Keton schon nach kurzer Zeit ein krystallinisches Semikarbazon, das mit Petroläther gewaschen bei ca. 215° schmolz. Die Menge des auskrystallisierenden Semikarbazons ist nur gering. Fällt man indessen die von dem Semikarbazon abfiltrierten Laugen nach mehreren Tagen mit Wasser aus, so erhält man eine erheblich grössere Menge Semikarbazon, das aber erheblich tiefer schmilzt. Aus 64 g der zwischen 80 und 110° (15 mm Druck) siedenden Fraktionen wurden 7,1 g des hochschmelzenden und 41,5 g des niedriger schmelzenden Semikarbazons gewonnen. Diesen in reinem Zustande bei 224° bezw. 175° schmelzenden Semikarbazonen liegen verschiedene Ketone zu Grunde.

Das bei der wiederholten Behandlung der Ketonfraktionen mit Semikarbazid hinterbleibende Produkt besitzt einen äusserst unangenehmen und intensiven Geruch, der fast an den gewisser Stickstoffbasen erinnert. Eine Untersuchung dieses Körpers steht noch aus.

Santalon $C_{11}H_{16}O$.

Von dem eben erwähnten niedrigschmelzenden und leichter in Alkohol löslichen Semikarbazon wurden 38 g bis zur völligen Geruchlosigeit mit einem Gemenge von Petroläther und wenig Aether gewaschen. Aus den restierenden 19 g wurden durch Zersetzen mit heisser verd. Schwefelsäure 10 g eines farblosen Ketons gewonnen, das im Geruch an Kampher und Thujon erinnerte. Aus dem beim Waschen in Lösung gehenden Semikarbazon kann bei entsprechender Aufarbeitung gleichfalls noch ein sehr reines Santalon gewonnen werden. Der Siedepunkt des reinen Santalons liegt bei 214—215^0, bezw. 88—89^0 unter 15 mm Druck, das spez. Gewicht bei 15^0 ist 0,9906 und die optische Drehung im 100 mm Rohr —62^0.

Analysen:

1) Subst. 0,1215:	$H_2O = 0{,}1136$,	$CO_2 = 0{,}3570$ g	
2) „ 0,1198:	$H_2O = 0{,}1093$,	$CO_2 = 0{,}3536$ „	
Gefunden: 1)	C = 80,13%,	H = 10,39%	
„ 2)	C = 80,50 „	H = 10,14 „	
Berechnet für $C_{11}H_{16}O$:	C = 80,49 „	H = 9,76 „	

Da somit ein neues Keton $C_{11}H_{16}O$ vorliegt, will ich es vorläufig als Santalon bezeichnen. Dasselbe ist isomer, aber nicht identisch mit dem von A. Hesse aus Jasminblütenöl isolierten Jasmon[1]).

Santalonoxim.

Während die Darstellung eines festen Oxims aus dem nur durch Fraktionieren gereinigten Keton Schwierigkeiten bietet, gelingt dieselbe sehr leicht, wenn man von reinem Keton ausgeht. Löst man das wie oben beschrieben durch Semikarbazid gereinigte Santalon mit einem nicht zu kleinen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat in wenig heissem Methylalkohol, setzt die theoretische Menge Aetzkali in wenig Methylalkohol gelöst hinzu, und kocht ca. 2—3 Stunden, so krystallisiert das entstandene Oxim zu einem erheblichen Teile schon beim Erkalten aus, oder kann in quantitativer Ausbeute durch Eingiessen in Eiswasser sofort fest erhalten werden. Es schmilzt, wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 74,5—75,5^0.

---

1) Hesse, Ber. 32, 2617.

Analyse:

Subst. 0,1280: $H_2O = 0,1130$, $CO_2 = 0,3457$ g.

Gefunden: C = 73,66%, H = 9,81%

Ber. für $C_{11}H_{16}NOH$: C = 73,74 „ H = 9,50 „

Santalonoxim giebt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, kein Santalon zurück, sondern einen noch nicht näher untersuchten Körper von angenehm nitrilartigem Geruch. Zur Reinigung des Santalons ist also das Oxim nicht geeignet.

Hydrobromsantalon.

Das Santalon bildet, mit einer kalten, konzentrierten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, ein Hydrobromid. Kocht man das von überschüssigem Bromwasserstoff befreite Hydrobromid mit einem Molekül Natriummethylat, so bekommt man ein nur noch geringe Spuren Brom enthaltendes Oel von starkem Kamphergeruch, welches mit überschüssigem Hydroxylamin nach der beim Santalonoxim angewandten Methode ein bei ca. 100° schmelzendes Oxim liefert, dem anscheinend ein dem Santalon isomeres Keton zu Grunde liegen dürfte.

Hochschmelzendes Semikarbazon.

Das oben erwähnte bei 224° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Semikarbazon aus den Ketonfraktionen lieferte mit Schwefelsäure zerlegt, aus 6,5 g—2,2 g eines nach Kampher riechenden Ketons, das indessen im Gegensatz zum Santalon Neigung zum Festwerden zeigte. Eine nähere Untersuchung steht auch hier noch aus.

Was die Menge des im Sandelholzöl enthaltenen Santalons betrifft, so konnte ich bei Untersuchung der Vorläufe zweier Portionen von je 300 Kilo Sandelholzöl einen Gehalt von ca. 0,045 bezw. 0,07% Santalon feststellen. Die Menge des Ketons mit hochschmelzendem Semikarbazon dürfte etwa den 6. Teil derjenigen des Santalons ausmachen.

II. Saure Bestandteile des Sandelholzöles.

Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$.

Wie schon oben erwähnt, wurden die Sandelholzölvorläufe vor weiterer Verarbeitung mit verdünnter Natronlauge behandelt, um denselben beigemengte Säuren zu entfernen.

Zur Reinigung dieser Säuren wurde ihre alkalische Lösung mit Aether durchgeschüttelt, das überschüssige Natron durch Einleiten von Kohlensäure abgestumpft und nochmals verschiedentlich ausgeäthert, wodurch auch eine sehr geringe Menge phenolartig riechender Körper entfernt werden konnte. Aus der Lauge wurden

dann durch Ausfällen 98 g einer festen Säure gewonnen, die durch wiederholtes Umkrystallisieren auf den konstanten und glatten Smp. 157° gebracht werden konnte. Die Säure krystallisiert aus Alkohol bei langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten Prismen, die an der Basis in der Regel verwachsen sind. Sie destilliert unter 11 mm Druck bei ca. 150° ohne Zersetzung. Charakteristisch sind ihre schwerlöslichen, weissen Ag- und Pb-Salze, ein leicht dissozierendes Ammoniaksalz und ein in Natronlauge schwerlösliches Natronsalz. Die Säure besitzt die Formel $C_{10}H_{14}O_2$.

Analysen:

Freie Säure:	1)	Subst. 0,1864:	$H_2O = 0{,}1410$,	$CO_2 = 0{,}4904$ g	
„	2)	„ 0,1378:	$H_2O = 0{,}1070$,	$CO_2 = 0{,}3655$ „	
Ag-Salz:		Subst. 0,2180:	$H_2O = 0{,}0962$,	$CO_2 = 0{,}3525$,	Ag = 0,0858 g

Freie Säure, gefunden:	1)	C = 71,75 %,	H = 8,41 %
„ „	2)	C = 72,34 „	H = 8,63 „
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$:		C = 72,29 „	H = 8,43 „

Ag-Salz, gefunden:	C = 44,10 %,	H = 4,90 %,	Ag = 39,36 %
Ber. für $C_{10}H_{13}O_2Ag$:	C = 43,96 „	H = 4,76 „	Ag = 39,56 „

Die soeben mitgeteilten Eigenschaften der Säure lassen keinen Zweifel, dass dieselbe mit der inzwischen von Guerbet[1]) im Sandelholzöl aufgefundenen Teresantalsäure identisch ist, weswegen ich im folgenden diesen Namen beibehalten will.[2])

Hydrochlorteresantalsäure.

Obgleich man die Teresantalsäure ihrer grossen Beständigkeit gegenüber Permanganat für eine gesättigte halten sollte, gelingt es doch, z. B. Halogenwasserstoff an ihr Molekül zu addieren. Leitet man in eine Lösung von Teresantalsäure in wenig Methylalkohol[3]) — zuletzt unter Eiskühlung — trockne Salzsäure ein, so fällt bald ein krystallinisches Produkt aus, das zunächst noch aus unveränderter Teresantalsäure besteht. Nach ca. 24 stündigem Stehen indessen besitzen die ausgefallenen Krystalle einen bedeutend erhöhten Schmelzpunkt und erweisen sich als chlorhaltig. Saugt man sie nach der genannten Zeit ab, und lässt an der Luft trocknen, so erhält man bei

1) Guerbet, Comptes rendus 1900, I, 417.

2) Die Ausführung vorliegender Untersuchung erfolgte unabhängig von Guerbet, dessen Abhandlung im Februar 1900 erschien. Der die Teresantalsäure betr. Teil dieser Untersuchung war bereits im September 1899 vollendet.

3) In äthylalkoholischer oder ätherischer Lösung verläuft die Reaktion ebenso.

185—186° unter Gasentwicklung schmelzende Krystalle, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol auf 193° gebracht werden kann. Das Filtrat lässt man am besten bis zur Trockne eindunsten, da das Salzsäureadditionsprodukt durch Wasser langsam zersetzt wird. Als Nebenprodukt entstehen anscheinend geringe Mengen eines gechlorten Esters. Hydrochlorteresantalsäure ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Petroläther.

Sie hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2 . HCl$, wie sich aus folgenden Analysen ergiebt:

1) Subst. 0,2084: $AgCl = 0,1522$ g
2) „ 0,1410: $H_2O = 0,0966$, $CO_2 = 0,3018$ g
Gefunden: Cl = 18,03%, H = 7,61%, C = 58,38%
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$: Cl = 17,49 „ H = 7,41 „ C = 59,29 „

Beim Titrieren mit Alkali zeigt die Hydrochlorteresantalsäure, die 2 Moleküle desselben verbrauchen sollte, ein eigentümliches Verhalten, das dadurch kompliziert wird, dass sie nicht nur, statt Teresantalsäure zurückzubilden, ein isomeres Lacton liefert, sondern auch — analog der Entstehung des Styrols aus Hydrobromzimmtsäure — anscheinend unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} übergeht.

Hydrochlorteresantalsäure neutralisiert nämlich in der Kälte nur 1 Mol. Alkali und auch bei längerem Kochen nur einen Bruchteil des zweiten Moleküls.

Titration:

Subst. 1,1606 g: verbr. kalt 5,8 ccm n-KOH, nach längerem Erhitzen noch 1,7 ccm.
Berechnet für 1,1606 g $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$: 2 Mol. KOH = 11,47 ccm n-Lösung.

Teresantalsäurelacton.

Das eben erwähnte auffällige Verhalten der Hydrochlorteresantalsäure gegen Alkali veranlasste zu folgendem Versuch.

1 g der sehr fein verriebenen Hydrochlorteresantalsäure wurde in ca. 50 ccm einer verdünnten Natronlauge eingetragen und sofort durchgeschüttelt. Es fand momentan Lösung der Krystalle statt und nach wenigen Sekunden schied sich ein neuer, fester Körper von borneolartigem Geruch ab. Von diesem wurden 0,8 g durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen rein erhalten. In einigen Fällen — unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen — entsteht bei obigem Verfahren ein Produkt, das schwerer fest wird und besser durch Ausäthern aufgearbeitet wird. Es wird nach dem Verdunsten des Aethers nicht sofort fest, sondern erst nach kurzer Zeit, nachdem ein flüssiges, sehr

leicht flüchtiges, kohlenwasserstoffartiges Nebenprodukt gleichfalls verdunstet ist. Auf diesen Körper soll weiter unten eingegangen werden.

Der neutrale, feste Körper von borneolartigem Geruch schmilzt bei 103° und ist zweifellos als ein Lacton anzusprechen, da er dem Ausgangmaterial, der Teresantalsäure isomer ist. Geringe Spuren von Chlor, die dem Körper hartnäckig anhaften, konnten nicht entfernt werden, da er durch stärker chlorentziehende Mittel verändert wurde; dieselben waren aber so unbedeutend, dass ihr Einfluss auf die Analysenzahlen nicht in Betracht kam.

Analyse:

Subst. 0,1324: $H_2O = 0,1026$, $CO_2 = 0,3510$ g

Gefunden: C = 72,30%, H = 8,61%

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$: C = 72,29 „ H = 8,43 „

Oxyhydroditeresantalsäure.

Aus den zur Entchlorung der Hydrochlorteresantalsäure benutzten Natronlaugen konnten in allen Fällen durch ansäuern mit Schwefelsäure geringe Mengen einer neuen, festen Säure erhalten werden, die zunächst als die dem Teresantalsäurelacton zugehörige Oxysäure angesprochen wurde. Der Schmelzpunkt der rohen Säure lag bei 140—145°. Die Analysen der gereinigten Substanz ergaben indessen keine auf $C_{10}H_{16}O_3$ stimmenden Werte. Daher wurden einige Gramm des Lactons durch mehrstündiges Kochen mit verd. Natronlauge aufgespalten, die Lösung, um Verunreinigungen zu entfernen, ausgeäthert und dann die zu erwartende Oxysäure ausgefällt und entsprechend aufgearbeitet. Das so gewonnene Material von verschiedenen Darstellungen wurde teils nur durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol — wobei sich ein Schmelzpunkt von 143—144° ergab — teils durch Darstellung des Silbersalzes und Waschen desselben mit Alkohol und Aether, teils durch regenerieren der freien Säure aus dem reinen Silbersalze und nachfolgendes, nochmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Wiederholt ausgeführte Analysen gaben folgende Werte:

I. Säure, Nebenprodukt bei der Lacton-Darstellung.

1) Subst. 0,1212: $H_2O = 0,0928$, $CO_2 = 0,3033$ g

Ag-Salz desselben Produktes:

2) Subst. 0,2420: $H_2O = 0,1096$, $CO_2 = 0,3772$, Ag = 0,0924 g

2a) „ 0,2666: — — Ag = 0,1012 „

II. Säure, aus reinem Lacton dargestellt; Ag-Salz derselben:

3) Subst. 0,2392: $H_2O = 0,1084$, $CO_2 = 0,3718$, Ag = 0,0910 g

3a) „ 0,2531: $H_2O = 0,1164$, $CO_2 = 0,3960$, Ag = 0,0960 „

III. Säure aus Lacton, durch Silbersalz gereinigt.

4) Subst. 0,1914: $H_2O = 0,1516$, $CO_2 = 0,4782$ g.

5) (In Form des Ag-Salzes analysiert):

Subst. 0,1242: $H_2O = 0,0598$, $CO_2 = 0,1958$, Ag = 0,0476 g.

Gefunden:

I. Freie Säure:

1)	C = 68,25 %,	H = 8,51 %	
4)	C = 68,14 „	H = 8,80 „	

II. Ag-Salz.

2)	C = 42,51 %,	H = 5,03 %,	Ag = 38,18 %
2a)	—	—	Ag = 37,96 „
3)	C = 42,39 „	H = 5,04 „	Ag = 38,04 „
3a)	C = 42,67 „	H = 5,11 „	Ag = 37,93 „
5)	C = 43,00 „	H = 5,35 „	Ag = 38,33 „

Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$:	C = 65,22 „	H = 8,70 „	
„ „ $C_{10}H_{15}O_3Ag$:	C = 41,24 „	H = 5,16 „	Ag = 37,11 %
„ „ $C_{20}H_{30}O_5$:	C = 68,57 „	H = 8,57 „	
„ „ $C_{20}H_{28}O_5Ag_2$:	C = 42,55 „	H = 4,97 „	Ag = 38,30 %.

Diese gut übereinstimmenden Analysendaten kann man nur so auslegen, dass bei der Aufspaltung des Teresantalsäurelactons $C_{10}H_{14}O_2$ mit Alkali nicht Oxyhydroteresantalsäure $C_{10}H_{16}O_3$, sondern die 2-basische Oxyhydroditeresantalsäure $(C_{10}H_{14}O_2)_2 \cdot H_2O = C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$ entsteht. Der Vorgang findet wohl so statt, dass 2 Moleküle der zunächst aus Hydrochlorteresantalsäure entstehenden Oxyhydroteresantalsäure unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zu einem Molekül der 2-basischen Oxyhydroditeresantalsäure zusammentreten.

Einige mit geringen Mengen Teresantalsäure unternommene Versuche, durch Oxydation charakteristische Abbauprodukte zu erhalten, die einen Einblick in die Konstitution der Säure hätten gewähren können, hatten keinen Erfolg, da Permanganat die Teresantalsäure nur äusserst langsam angreift und Chromsäure nur flüssige Reaktionsprodukte lieferte. Daher wurde versucht, den der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff und das durch Destillation mit Calciumacetat zu erhaltende Keton darzustellen.

Kohlenwasserstoff C_7H_{10}.

10 g Teresantalsäure und die etwas mehr als einem Molekül entsprechende Menge Essigsäure wurden zur Ketondarstellung zusammen in die Calciumsalze übergeführt und diese trocken destilliert. Das Destillat wog 6 g, enthielt aber nur durch den Geruch wahrnehmbare Mengen Keton. Das mit Dampf übergetriebene, sehr flüchtige Reaktionsprodukt zeigte alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs, der sich auch durch Destillation des teresantalsauren Kalkes für sich allein bildete. Das Produkt siedete von 100—170°, die weitaus überwiegende Hauptfraktion lag zwischen 105 und 110°. Diese im Geruch an Lauch und Pinen zugleich erinnernde Fraktion wurde 2 mal über metallischem

Natrium destilliert. Ihr spez. Gewicht bei 15° war 0,818. Die Analyse gab nicht auf C_9H_{14} — welche Formel schon nach dem Siedepunkt ausgeschlossen scheinen musste — sondern auf C_7H_{10} stimmende Zahlen:

1. Subst. 0,1222: H_2O = 0,1222, CO_2 = 0,3988 g
2. „ 0,1238: H_2O = 0,1250, CO_2 = 0,4035 „

Gefunden: 1. C = 89,01 %, H = 11,11 %
„ 2. C = 88,89 „ H = 11,22 „
Ber. für C_7H_{10}: C = 89,36 „ H = 10,64 „

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{14}, der primär entstanden sein müsste, war also anscheinend bei der Destillation in einen solchen C_7H_{10} gespalten.

Abspaltung von Kohlensäure aus Teresantalsäure.

Die Darstellung des gesuchten Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} glückte auf einem anderen Wege. Schon bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Hydrochlorteresantalsäure war ein kohlenwasserstoffartiger Körper in geringer Menge beobachtet worden und auch bei einem Versuche, diese Säure durch Alkohol und konz. Schwefelsäure zu esterifizieren, war neben wenig Ester eine erhebliche Menge eines Nebenproduktes entstanden, in dem ein Kohlenwasserstoff vermutet wurde. Teresantalsäure wurde daher, in der Hoffnung, diesen Körper allein zu erhalten, der Einwirkung siedender Natronlauge und siedender verdünnter Mineralsäuren ausgesetzt. Während siedende Natronlauge die Teresantalsäure nicht veränderte, verflüssigte letztere sich schon nach kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure und zwar konnte dabei das Entweichen eines Gases beobachtet werden, das sich als Kohlensäure erwies.

Es wurde daher eine etwas grössere Menge Teresantalsäure 3 Stunden lang unter Rückfluss mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure — in der 8fachen Menge Wassers gelöst — gekocht und dann das Reaktionsprodukt mit Dampf abgeblasen. Aus 10 g Säure gingen dabei mit ca. 40 g Wasser 5,6 g eines leichten flüssigen Körpers über, der im Geruch von dem aus Sandelholzvorläufen isolierten Santen kaum zu unterscheiden war. Das Destillat wurde dann schwerer, und zuletzt ging ein krystallinischer nach Fenchylalkohol riechender Körper über. Letzterer bildete sich fast ausschliesslich, wenn die Teresantalsäure direkt aus verdünnter Schwefelsäure mit Dampf abgeblasen wurde; bei diesem Verfahren destillieren indessen geringe Mengen unveränderter Säure mit über. Aus 30 g Teresantalsäure wurden so 15 g des festen Körpers erhalten, der bei der Destillation folgende Fraktionen gab:

1.	Siedepunkt	(17 mm) . . .	35—70°	: 1 g
2.	„	(17 „) . . .	70—90°	: 2,5 „
3.	„	(760 „) . . .	195—210°	: 6 „
4.	„	(760 „) . . .	210—220°	: 4 „
	Rückstand	. . . .		1,5 „

Fraktion 1 und 2 waren flüssig, die übrigen erstarrten sofort; der Schmelzpunkt der 4. Fraktion lag über 120°, wodurch eine Identität des Körpers mit Teresantalsäurelacton ausgeschlossen erscheint. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

α-Santen.

Um das eben erwähnte flüssige Reaktionsprodukt in etwas grösserer Menge darzustellen, wurden 20 g Teresantalsäure mit 160 g Wasser und 20 g Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann Dampf durchgeblasen. Das mit ca. 50 g Wasser übergehende Destillat, 11 g, wurde für sich aufgefangen und die dann folgenden kleinen Fraktionen, die ein bedeutend höheres spez. Gewicht hatten, zurückgestellt. Von der Hauptfraktion wurden die mit Dampf am leichtesten flüchtigen Anteile, 8 g, bei gew. Druck fraktioniert:

Siedepunkt (760 mm):	140—142°	: 2 g
„	142—145°	: 1,5 „
„	145—150°	: 1,5 „
„	150—160°	: 0,5 „
„	160—200°	: 2 „

Bei nochmaligem Fraktionieren siedeten 5 g bei 140—142° (Hauptmenge bei 140°). Diese Fraktion, die den neuen Kohlenwasserstoff schon in sehr reiner Form darstellte, war im Geruch nicht von dem aus Vorläufen herausfraktionierten, oben beschriebenen Santen zu unterscheiden und auch seine sonstigen Eigenschaften und sein Verhalten sind dem des Santes so ähnlich, dass der Gedanke an eine Identität dieses Körpers — den ich vorläufig α-Santen nennen will — mit dem Santen nicht von der Hand zu weisen ist. Das α-Santen ist inaktiv und besitzt ein spez. Gewicht von 0,870 bei 15°. Von dem α-Santen wurden zum Vergleich mit dem Santen einige feste Derivate dargestellt.

Tribrom-α-Santen. 2,5 g α-Santen wurden in der beim Santen beschriebenen Weise mit 2 Mol. Brom behandelt. Der Versuch verlief völlig analog der Bromierung des Santens. Das nach einigen Tagen fest erhaltene Bromid schmolz, einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 59—61°, bei wiederholtem Umkrystallisieren fiel der Schmelzpunkt indessen auf 53—54°, während Tribromsanten bei 62—63° schmilzt.

Analyse:

Subst. 0,2168 : AgBr = 0,3314 g.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{18}Br_3$:
Br = 65,05 %.	Br = 66,48 %.

Hydrochlor-α-Santen. 1,6 g α-Santen wurden durch Lösen in ca. 2 g trockenem Aether und vorsichtiges Sättigen mit trockenem Salzsäuregas in das Hydrochlorid übergeführt. Auch dieses weist in Geruch, Flüchtigkeit etc. mit dem Santenhydrochlorid die grösste Aehnlichkeit auf; der Schmelzpunkt wurde allerdings etwas tiefer als beim Hydrochlorsanten, bei ca. 65°, gefunden. Berücksichtigt man indessen, dass auch das Santenhydrochlorid sich ausserordentlich leicht verflüssigt bezw. seinen Schmelzpunkt erniedrigt und dass bei der geringen Quantität des α-Santens eine völlige Reinigung nicht zu erzielen war, so wird man die z. T. ungenügenden Analysenresultate und die noch vorhandenen Unterschiede bei den Derivaten des Santens und α-Santens nicht als erhebliche Gründe gegen die Identität dieser Körper geltend machen können. Analyse des Hydrochlorides:

Subst. 0,2944 : AgCl = 0,2439 g.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{14}HCl$:
Cl = 20,45 %.	Cl = 22,35 %.

Ich stelle die Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe noch einmal vergleichend zusammen.

	Siedepunkt (760 mm)	Spez. Gew. (15°)	Tribromid, Schmp.	Hydrochlorid, Schmp.
Santen	139—140°	0,871	62—63°	(ca. 80°)
α-Santen	140°	0,870	53—54°	(65°)

Nimmt man die Identität des Santens mit dem α-Santen an — wofür allerdings das Beweismaterial noch etwas dürftig ist —, so liegt die Annahme sehr nahe, dass das Santen im Sandelholz nicht fertig gebildet vorliegt, sondern erst bei der Destillation aus Teresantalsäure entsteht, da die Bedingungen für diese Reaktion bei der grossen Neigung der Teresantalsäure zur Kohlensäure-Abspaltung in der Regel vorhanden sein dürften.

Untersuchung von Verseifungslaugen des Sandelholzöles.

Die vorstehende Untersuchung der Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$ wurde teils mit Material ausgeführt, das durch Ausschütteln der ersten

Sandelholzölvorläufe mit verdünnter Natronlauge direkt rein erhalten war, teils mit solchem, das durch Ausschütteln von Sandelholzöl mit Natriumbikarbonatlösung gewonnen war (vergl. unten).

Im Folgenden will ich kurz die Ergebnisse einer Untersuchung von Sandelholzöl-Verseifungslaugen beschreiben, die zu dem Zweck unternommen wurde, um die Anwesenheit anderer, die Teresantalsäure begleitender Säuren festzustellen. Die Teresantalsäure ist allergrösstenteils, wenn nicht ausschliesslich, in freiem Zustande im Sandelholzöl enthalten. Da sich in diesem indessen auch Ester, wenn auch in sehr geringer Menge, finden, so lag die Möglichkeit des Vorhandenseins einer oder mehrerer neuer Säuren vor.

80 Kilo rohes Sandelholzöl wurden zuerst sehr oft mit 10%iger Bikarbonatlösung, dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und sodann mit heissem, alkoholischem Kali verseift. Die so gewonnenen alkalischen Laugen verdanke ich Herrn H. v. Soden, der die ebengenannten Operationen ausführen liess.

Die Aufarbeitung der Sodalaugen ergab 264 g Teresantalsäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein war.

Aus den nach dem kalten Verfahren gewonnenen Natronlaugen wurden 233 g eines anfangs flüssigen Säuregemenges erhalten, das indessen nach einiger Zeit grösstenteils erstarrte. Sehr geringe Mengen intensiv riechender Phenole liessen sich durch Sättigen der Lauge mit Kohlensäure nicht rein abscheiden, da hierbei gleichfalls eine flüssige Säure mit in Freiheit gesetzt wurde. Die feste Säure, die etwa ⅔ der Gesamtmenge ausmachte, erwies sich als Teresantalsäure, die sich also durch kohlensaure Alkalien nicht quantitativ ausschütteln lässt. Die flüssigen Anteile, die wohl zweifellos zum Teil aus der inzwischen von Guerbet[1]) durch Dampfdestillation aus dem Säuregemenge isolierten Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ bestehen, sind wohl kaum einheitlicher Natur, da in ihnen anscheinend noch eine feste, wenn auch niedrigschmelzende und leicht zu verflüssigende fremde Säure enthalten ist.

Guerbet giebt seiner Santalsäure die Formel $C_{15}H_{24}O_2$ und erwähnt ausdrücklich, dass sie aus ihren alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure ausgefällt werde. Wenn diese Formel zutrifft, so findet sich im Sandelholzöl zweifellos noch eine dritte Säure, die quantitativ erheblich sein muss. Ein schon längere Zeit vor Guerbets[1]) Publikation aus den flüssigen, durch Kohlensäure ausfällbaren Anteilen des Säuregemenges bereitetes Silbersalz, in dem also santalsaures Silber vorgelegen haben müsste, wies nur einen Silbergehalt von 25,3% auf,

---

[1]) Guerbet, loc. cit.

während $C_{15}H_{28}O_2Ag$ 31,49% Ag erfordert. Dieses liesse also auf eine noch höher molekulare oder eine sauerstoffreichere Säure schliessen. Anderseits zeigte ein aus diesem Silbersalz dargestellter Aethylester bei 12 mm Druck einen fast glatten Siedepunkt von ca. 140—150°, eine Thatsache, die gegen ein sehr hohes Molekulargewicht der zu Grunde liegenden Säure spricht, und auch mit dem von Guerbet für Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ angegebenen Siedepunkt von 212° bei 20 mm Druck unvereinbar wäre.

Bei der heissen Verseifung der obengenannten 80 Kilo Sandelholzöl wurden 387 g auch nach längerer Zeit flüssigbleibende Säuren gewonnen, die auch hier noch geringe Mengen Phenole enthielten. Die nähere Untersuchung dieser Produkte steht noch aus.

Aus 80 Kilo Sandelholzöl wurden also im ganzen 884 g = 1,15% Säuren erhalten, von denen 497 g = ca. 58,5% der Gesamtmenge in freiem Zustande vorhanden gewesen sein dürften. Die Menge der Teresantalsäure schätze ich auf ca. 419 g = 47% der Gesamtmenge = ca. 0,5% des Sandelholzöles, der Rest kommt auf Santalsäure und andere noch unbekannte Säuren, deren Natur noch aufzuklären ist.

Göttingen, 29. Mai 1900.

Schlussbemerkungen über die quantitative Bestimmung des Santonins.[1]

Von Karl Thaeter.

(Eingegangen den 12. VI. 1900.)

In der ersten Erwiderung auf die meiner Bestimmungsmethode des Santonins in den Flores Cinae von Herrn Katz[2]) zu teil gewordene Beurteilung habe ich gezeigt, wie die derselben zugeschriebenen Fehler nur mangelhaft begründet waren. Durch die neuerdings erfolgte Veröffentlichung von Herrn Katz[3]) werde ich veranlasst, den Nachweis zu liefern, dass zur Erreichung der von mir früher wiederholt angegebenen Resultate nur eine exakte, technische Ausführung der Methode gehört, welche — wie ein Vergleich der ersten mit den letzten nach

---

1) Die Frage der Santoninbestimmung in den *Flores Cinae* ist hiermit für diese Zeitschrift erledigt. Redaktion.

2) Dieses Archiv 237, Heft 4.

3) Ibidem 238, Heft 2.

meinen Angaben von Herrn Katz erzielten Werte zeigt — demselben doch unerwartete Schwierigkeiten bereitet zu haben scheint. Es ist wohl gänzlich ausgeschlossen, dass die von mir neueingeführte Aenderung — Zusatz von Magnesiumoxyd betreffend — allein solch grosse Unterschiede ergeben konnte.

Nach wie vor bekam ich nach meinem Verfahren die bereits früher angegebenen Resultate, welche zwischen 88 % — 92 % des in Anwendung gebrachten Santonins schwankten. Um nun diesem Verlust der letzten 10 Prozente auf die Spur zu kommen und um den oben angedeuteten Nachweis zu liefern, musste ich die ganze Methode in die einzelnen Teile zergliedern und verfuhr zu diesem Zwecke folgendermassen:

Zu Beginn wurde die letzte Abteilung nur mit reinem Santonin vorgenommen. Es wurden 0,343 reines Santonin in etwa 300 g kochendem Wasser gelöst, hierauf 100 g Liquor Aluminii acetici zugesetzt und dann genau bis zum Schlusse verfahren, wie es die Methode vorschreibt. Erhalten wurden 0,315 g Santonin, also nur 91,83 % des in Anwendung gebrachten. Dass hierbei ein Verlust von 8,17 % stattgefunden hatte, ist abgesehen von technischen Fehlern, nur auf 2 Möglichkeiten zurückzuführen und zwar kann entweder Santonin von Aluminiumoxyd eingeschlossen worden sein, oder es ist Salzbildung desselben mit dem Magnesiumoxyd eingetreten. Um nun zu konstatieren, welches von beiden der Fall sei, wurde der mit Aether extrahierte Rückstand mit etwa 300 g Wasser einmal aufgekocht und heiss abfiltriert. Nach zweimaligem Ausschütteln des Filtrates mittelst Chloroform, wurde nach dem Abfiltrieren und Abdestilliren des letzteren reichlich Santonin gefunden, also ein Beweis, dass dasselbe als freies und nicht als Salz vom Aluminiumoxyd zurückgehalten worden war. Nun wurde das mit Chloroform ausgeschüttelte Filtrat, das durch das gelöste Magnesiumoxyd alkalisch reagierte, mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht und nach dem Erkalten wieder mit Chloroform behandelt. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren desselben wurde kein Santonin mehr gefunden.

Um aber den Nachweis vollständig zu liefern, dass Santonin nur im freien Zustande vorhanden war, wurde auch noch der mit Wasser ausgekochte, auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand mit Wasser aufgeschlemmt und mit Chloroform zweimal ausgeschüttelt. Im abfiltrierten Chloroform hatten sich noch Spuren von Santonin gelöst, nachweisbar durch die Furfurolprobe. Der Rückstand wurde dann mit Salzsäure aufgekocht, bis fast alles Aluminiumoxyd in Lösung gegangen war, und nach dem Erkalten mit Chloroform behandelt. Das Abfiltrierte hinterliess nach dem Abdestillieren keine Spur von Santonin.

Durch diese Versuche ist also auch der zweite Fehler, den Herr Katz[1]) meiner Methode vorgeworfen hatte, dass nämlich „durch die zugesetzte Magnesia usta der grösste Teil der freigemachten Santoninsäure wieder als Magnesiumsalz gebunden wird," hinfällig geworden und meine frühere Vermutung bestätigt, dass der Rest des Santonins durch das frischgefällte Aluminiumhydroxyd eingeschlossen wird und dann nicht mehr oder doch nur sehr schwierig extrahiert werden kann. Bei meinen früheren Versuchen[2]) hatte ich sogleich nach dem Extrahieren der Masse mittelst Aether das Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure vorgenommen und fand natürlich dann den Rest des Santonins ebenfalls, ohne jedoch den Beweis liefern zu können, ob Santonin im freien Zustande oder als Salz gebunden zurückgeblieben war. Jetzt hingegen wird durch das vorherige Aufkochen des Rückstandes mit Wasser das Aluminiumoxyd gewissermassen aufgeschlemmt und das Santonin kann alsdann mittelst Chloroform vollständig entfernt werden.

Bei der weiteren Zerlegung meiner Methode in seine Abteilungen kam ich noch auf ein neues Ergebnis. Dass Kalkmilch durch einstündiges Kochen vollständige Salzbildung mit Santonin herbeiführt, hatte ich schon früher nachgewiesen[3]). Es blieb also nur noch übrig, zu zeigen, ob das gebildete Kalksalz durch Essigsäure vollständig zerlegt wurde. Zu diesem Zwecke wurden 0,414 g Santonin mit Kalkhydrat durch einstündiges Kochen mit der nötigen Menge Wasser in das Calciumsalz übergeführt, dann die Lösung desselben mit 20 g verdünnter Essigsäure versetzt. Die zur Trockne eingedampfte Lösung wurde hierauf mit Aether extrahiert und nur 0,405 g Santonin, also 97,82 %, wiedergefunden. Da alles Santonin in Kalksalz übergeführt war, konnte der Verlust von 2,18 % nur dadurch entstanden sein, dass die Behandlung mit Essigsäure nicht genügt, um dieses Salz wieder völlig zu zerlegen. Dies konnte leicht auf folgende Weise gezeigt werden. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgekocht, dann nach dem Erkalten 2 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Vom Letzteren war kein Santonin gelöst worden, also war auch die Extraktion mit Aether vollständig, dann wurde die ausgeschüttelte Flüssigkeit mit Salzsäure zum Kochen erwärmt, und nach dem Erkalten wieder mit Chloroform behandelt. Hierin wurde nun der Rest von 2,18 % Santonin gelöst gefunden. Es war hiermit der Beweis geliefert, dass also durch die Essigsäure nicht alles Kalksalz zerlegt wird. Es musste daher

---

1) Dieses Archiv, 237, 247.
2) Dieses Archiv 237, 630.
3) Ibidem 237, 628.

hierfür erst eine stärkere Säure Anwendung finden. Salzsäure eignet sich dazu nicht gut, weil durch die Bildung von Chlorcalcium die später zur Trockne eingedampfte Masse zu hygroskopisch ist und desshalb der Aetherextraktion hinderlich sein würde. Ganz ohne Nachteil hingegen konnte Schwefelsäure zur Zerlegung des Kalksalzes benützt werden, da eines teils rasch schwerlösliches Calciumsulfat gebildet wird, und andererseits der Ueberschuss an freier Schwefelsäure durch das beim Aufkochen der Aluminiumacetatlösung frei werdende Aluminiumhydroxyd gebunden wird, somit auch keine zerstörende Wirkung auf das Santonin beim Eindampfen der Masse zur Trockne ausüben kann. Es erübrigt nun noch, zu zeigen, dass durch die Schwefelsäure auch wirklich völlige Zerlegung des Kalksalzes stattgefunden hat.

Es wurde deshalb die Lösung des Kalksalzes bis zur schwach sauren Reaktion mit Schwefelsäure versetzt und solange erwärmt, bis sich in der erst klaren Flüssigkeit Santoninkrystalle zeigten, dann noch 20 g verdünnte Essigsäure hinzugefügt und etwa auf die Hälfte im Wasserbade eingedampft. Hierauf wurde mit Kalilauge genau neutralisiert und die ganze Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres hatte natürlich das freie Santonin gelöst. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht und wieder mit Chloroform behandelt, wobei aber kein Santonin gefunden wurde. Also genügte das vorherige Erwärmen mit Schwefelsäure, um das Kalksalz vollständig zu zerlegen.

Auf Grund dieser neu gefundenen Thatsache musste nun ein Zusatz bei der Bestimmungsmethode vorgenommen werden, indem vor dem Zugiessen des Liquor Aluminii acetici die Kalksalzlösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und dann solange erwärmt wird, bis Bildung von Santoninkrystallen zu beobachten ist, und dann erst wird fortgefahren wie es die Methode vorschreibt.

Durch diese Zerlegung meiner Methode in ihre einzelnen, wesentlichen Abteilungen und durch den jedesmaligen Nachweis, wo das in Arbeit genommene Santonin verblieben ist, habe ich deutlich gezeigt, dass der chemische Vorgang keinen Verlust an Santonin ergeben kann, und dadurch bewiesen, dass nur technische Schwierigkeiten zu überwinden sind, um die angegebene Differenz so gering als möglich ausfallen zu lassen.

Zum Schlusse sei nochmals die Methode in kurzen Zügen wiederholt, wobei auf die früheren, genauen Ausführungen hingewiesen wird.

10 g kontundierte *Flores Cinae* werden im Soxhlet-Apparat 12 Stunden lang mit Aether extrahiert; das nach dem Abdampfen des

Aethers erhaltene Extrakt mit 5 g Aetzkalk und etwa 300 g Wasser eine Stunde lang unter Ergänzung des verdampfenden Wasser gekocht, abfiltriert und noch mit Wasser nachgewaschen. Das erhaltene Filtrat wird bis zur schwach sauren Reaktion mit Sehwefelsäure versetzt, erwärmt bis zur Santoninkrystallbildung und dann 100 g *Liquor Aluminii acetici* zugefügt. Die Flüssigkeit wird zum Kochen gebracht und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, nachdem er fein gepulvert worden, wird mit 3 g Magnesiumoxyd gemischt, nochmals mit Wasser angefeuchtet und wieder rasch zur Trockne gebracht. Nach dem möglichst feinen Pulverisieren der Masse, wird dieselbe bei 105° getrocknet und dann mit Wasser- und Säurefreiem Aether während fünf Stunden der Extraktion unterworfen. —

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

31. Ueber den Harzbalsam von Larix decidua. (Lärchenterpentin.)

Von A. Tschirch und G. Weigel.

(Eingegangen am 13. VI. 1900.)

Wie viele andere Koniferenharzprodukte, so ist auch der Harzsaft der Lärche im Laufe des 19. Jahrhunderts mehrfach zur Untersuchung herangezogen worden. Teils sind aber die dabei erzielten Ergebnisse veraltet, teils sind sie unvollständig oder wenig befriedigend. Bei den Untersuchungen über die Harze der Abietineen mangelt es zumeist an einer einheitlichen Methode, die alle im Harzkörper enthaltenen Substanzen genügend berücksichtigt, um dadurch ein allgemeines Bild der wirklichen Zusammensetzung geben zu können. Vor allem fällt beim Studium der Litteratur über den Lärchenterpentin das Fehlen jeglicher Elementaranalyse auf. Aus diesen Gründen haben wir neuerdings die Untersuchung der Harzprodukte der hauptsächlichsten Abietineen wieder aufgenommen, von dem Grundsatze ausgehend, dass nur Harze von Abietineenarten sicherer Provenienz zu untersuchen und diese einer einheitlichen Untersuchungsmethode zu unterwerfen sind. Dadurch, dass frühere Autoren nach verschiedenen Methoden arbeiteten und dabei auch noch oft Handelsmaterial, das doch zumeist aus Harzen mehrerer Abietineen besteht und nachträgliche Veränderungen erfahren hat, verwendeten, erklären sich wohl zum Teil die auseinandergehenden Resultate und die verschiedenen Ansichten der einzelnen Forscher.

In vorliegendem Aufsatze sollen zunächst die von uns erhaltenen Ergebnisse über den Lärchenterpentin Platz finden, im nächsten dann die über den Weisstannenterpentin.

Unverdorben (Poggend. Annal. XI, (1827) I, S. 27), der sich um die Erkenntnis vieler Harze bemüht hat, beschäftigte sich als erster mit der chemischen Untersuchung des venetianischen Terpentins. Er fand darin als Hauptbestandteil einen Körper mit säureartigen Eigenschaften, den er Pininsäure nennt, ferner einen gegen Kali indifferenten Körper, ein leicht und ein schwer flüchtiges Oel, Spuren Bernsteinsäure und einen bitteren Extraktivstoff. Von einer krystallinischen Harzsäure erwähnt er nichts, ebenso fehlen Elementaranalysen der einzelnen Körper.

Maly (Annal. Chem. u. Pharm. (1864), Bd. CXXIX, S. 94) untersuchte nicht den frisch ausgeflossenen Harzbalsam, sondern den am Stamm eingetrockneten und erhärteten. Er will durch Behandeln mit verdünntem Alkohol einen krystallinischen Rückstand erhalten haben, von dem er das Silbersalz darstellte, welches mit dem der Abietinsäure identisch gewesen sein soll.

Ducommun (Thèse, Bern 1885) gelang es nicht, aus dem Lärchenterpentin einen krystallisierenden Körper zu isolieren, obwohl schon viele Jahre vorher Cailliot (Dissersation, Strasbourg 1830) einen solchen erwähnt und ihn „Laricin“ nennt. Schliesslich haben noch Bamberger und Landsiedl (Mon. Hefte f. Chem. XVIII (1897), S. 481, sowie ebenda Juni und Juli 1899) in neuester Zeit zwar nicht den Balsam, wohl aber das am Stamme erhärtete Lärchenharz, das jetzt nach Wiesner's Vorschlag als Ueberwallungsharz zu bezeichnen ist, untersucht. Sie erhielten dabei ganz abweichende Resultate wie vorher bei Koniferenharz-Untersuchungen gefunden, und isolierten daraus z. B. einen kryst. alkohol- resp. phenolartigen Körper, das Lariciresinol.

Hieraus folgt ohne Zweifel, dass das Eintrocknen des Naturharzes am Stamme infolge Einwirkung von Luft und Licht nicht nur das Harz selbst äusserlich, sondern auch die darin enthaltenen Harzkörper in ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten weitgehend verändert. Es ist daher bei den Untersuchungen ein strenger Unterschied zu machen zwischen dem frisch ausgeflossenen Harze und demjenigen, welches nachträglich entweder auf natürlichem oder künstlichem Wege Veränderungen erleidet.

Rohmaterial.

Zur Untersuchung gelangten zwei verbürgt echte Handelssorten, von den Firmen Caesar & Loretz in Halle und Carl Haaf in Bern bezogen, sowie ein speziell zu diesem Zwecke in Südtirol gesammelter Terpentin aus der Farmacia Crescini in Pergine. Alle 3 Sorten verhielten sich bei der chemischen Verarbeitung gleich und zeigten keinen nennenswerten Unterschied zum Beweise dafür, dass auch die beiden Handelsprodukte unverfälscht waren.

Der Harzbalsam von Larix europaea DC., dessen schon die ältesten Schriftsteller, wie Marcus Vitruvius Pollio (de architectura II, 9),

Dioscorides, Plinius, Galenus, Valerius Cordus (Hist. Plant., lib. III, Cap. 23 S. 186), Matthiolus u. a. m. in ihren Schriften gedenken und seine heilkräftige Wirkung preisen (— ob dies wirklich unser heutiger Balsam ist, bleibe dahingestellt —) findet sich in der Hauptsache, wie H. v. Mohl, (Bot.-Ztg. XVII (1859), S. 329) gezeigt hat, im Holz und zwar in besonderen schizogenen Sekretbehältern oder sog. Balsamgängen und wird durch Anbohren der reifen Lärchenstämme gewonnen.

Obwohl die Lärche fast über ganz Europa verbreitet ist, (Grisebach, Veget. d. Erde, I (1872) S. 92), wird ihr Terpentin doch von jeher vorzugsweise nur in Tirol, resp. Südtirol in den Gegenden von Meran, Bozen, Mals und Trient gesammelt. Anfangs wurde derselbe über Venedig in den Handel gebracht, daher stammt auch die Bezeichnung „Venetianischer Terpentin". Bereits vor ca. 150 Jahren berichtet Duhamel über die Gewinnungsweise des Terpentins in den Alpen von Briançon und Piemont, ums Jahr 1859, dann H. v. Mohl ausführlich über die in Tirol.

In neuerer Zeit fehlen aber autentische Berichte darüber, sodass es angebracht ist, einige diesbezügliche Mitteilungen, die Prof. v. Vogl in Wien im Frühjahr dieses Jahres an uns gelangen liess, an dieser Stelle wiederzugeben. Dieselben lauten:

1. Bericht aus Linz über den in Tirol üblichen Vorgang bei der Gewinnung des venetianischen Terpentins.

Die Lärchenstämme werden im Frühjahre mit einem ca. 3 cm starken Bohrer unten am Stocke bis zur Stammesmitte mehr in horizontaler Richtung oder mit einem Gefälle nach aussen angebohrt; auf ebener Fläche genau an jener Seite, wo der Stamm die meiste Beastung hat, auf Berglehnen meist an der unteren (Thal-) Seite. Das Loch muss gut verstopft werden und füllt sich bis zum Herbste mit Terpentin, welcher alsdann mit einem eigens konstruierten Eisen herausgenommen wird. Hier und da hat man früher das Loch mit dem Spunde nicht verstopft, dafür jedoch die Bohrung gegen das Innere des Stammes zu abwärts gerichtet angebracht. Der Terpentin rinnt in diesem Falle heraus, und obgleich zum Auffangen desselben verschiedene Mittel bereit waren, geht doch viel in Verlust. In der Regel genügt die Bohrung eines einzigen Loches.

An Sonnenseiten, in lichten Beständen und solchen von besserer Bodengüte ergiebt sich grössere Ausbeute. Es scheint, dass die Lärchen im Süden des Landes mehr Terpentin liefern.

Ein Arbeiter besorgt täglich durchschnittlich je nach den Verhältnissen das Anbohren von 50—100 Stämmen; hingegen kann der Terpentinsammler aus mehr als 200 Stämmen in einem Tage den Terpentin ausbringen. Im Durchschnitt genommen, dürfte pro Jahr aus einem Stamm auf ein Erträgnis

von beiläufig 2 Deziliter Terpentin gerechnet werden, wobei eine weit über 20jährige Nutzung möglich ist. Mitunter zeigt sich in den ausgebeuteten Stämmen Kernfäule, namentlich dann, wenn durch das Bohrloch Wasser eindringen konnte (neben Pilzsporen T.).

Die Terpentingewinnung erstreckt sich auf einen grossen Teil von Tirol, aber in sehr zerstreutem Umfange, denn die Ausbeute beschränkt sich in einzelnen Landesteilen lediglich auf geringfügige Quantitäten.

Im nördlichen Gebiet findet sich dieser Erwerb hauptsächlich im Wippthale und seinen Nebenthälern (Forstbezirk Steinach), in der Mitte des Landes vorwiegend im Iselthale und dessen Verzweigungen (Forstbezirk Windisch-Matrei und Linz); sodann am meisten in den Waldungen des politischen Bezirks Brixen, weniger im Schnalserthale (Forstbezirk Schlanders im Vintschgau). In den südlichen Gegenden begegnet man der Terpentingewinnung fast überall in grösserer oder geringerer Intensität.

2. Bericht über die Terpentingewinnung in Italienisch-Tirol.

Die Terpentingewinnung von reifen Lärchenstämmen, welche in Brusthöhe gemessen, mindestens einen Durchmesser von 32 cm haben müssen, geschieht wie folgt: Die ausgewählten Stämme werden zeitig im Frühjahre am Stocke und zwar so nahe am Boden als möglich und immer an der thalabwärts gerichteten Seite, thunlichst an einer Einbuchtungsstelle, mittelst eines Bohrers von 2,5—4 cm Durchmesser, schräg abwärts bis in das Zentrum des Stammes oder auch darüber hinaus angebohrt.

Das von den Bohrspänen sorgfältig gereinigte Bohrloch wird hierauf mit einem aus gut ausgetrocknetem Lärchenholze, wozu mit Vorliebe passende Aeste genommen werden, hergestellten, 7—10 cm aus dem Bohrloche herausstehenden Zapfen, möglichst luftdicht verschlossen.

In den Monaten Juli bis Ende August wird nach Herausziehen des Zapfens, der im Bohrloch angesammelte Terpentin mittelst eines genau in das Bohrloch passenden, beiderseits geschärften Hohleisens, dessen Form den sogenannten „Minenkratzern“ ähnelt, herausgenommen und in tragbaren Blechgefässen gesammelt.

Das entleerte Bohrloch wird sofort mit dem alten, event. mit einem neuen Zapfen wieder hermetisch geschlossen, und nun hat der angebohrte Baum zwei Jahre Ruhe. — Im dritten Jahre wird in der beschriebenen Art die Entleerung des Bohrloches wieder vorgenommen und in diesen Zeitintervallen so lange fortgesetzt, als dies die Ausbeute an Terpentin lohnt.

Die anfangs in 2,5 cm lichter Weite gebohrten Löcher werden bei der 2. oder 3. Entleerung vom Terpentin gewöhnlich mit entsprechend dickeren Bohrern um einige Millimeter erweitert, und wird diese Erweiterung allmählich bis zu 4 cm lichter Weite fortgesetzt, um die Produktion an Terpentin zu steigern. Ueber 4 cm lichter Weite wird das Bohrloch niemals gemacht.

Die Terpentingewinnung in den Waldungen von Wälsch-Tirol hat in den letzten Jahren sehr abgenommen, und wird diese Nebennutzung im Wege der Verpachtung nur mehr in den Forstbezirken Malé und Cavalese betrieben.

Die jährliche Ausbeute an Terpentin, über welche eine amtliche Kontrolle nicht besteht, kann dort auf ca. 110 Meterzentner geschätzt werden, wovon ca. 100 Meterzentner auf den Forstbezirk Malé entfallen.

3. Bericht über die Verpachtungsbedingungen zum Zwecke der Terpentingewinnung in Südtirol.

(Aus dem Italienischen ins Deutsche übersetzt.)

Die K. K. Bezirkshauptmannschaft in Trient an den Herrn Gemeinderat in Cles (Südtirol). 29. Januar 1900.

Dem Gesuche der Gemeinde Cles entsprechend und im Einverständnis mit der K. K. Forstinspektion wird auf Grund § 22, II des Forstgesetzes vom 24. Dezember 1839 die Erlaubnis erteilt, das Terpentinprodukt in den der Gemeinde gehörigen Forsten unter folgenden Bedingungen zu verpachten:

1. Die Verpachtung geschieht auf 6 Jahre.

2. Der Terpentin ist nur von angebohrten oder angeschlagenen Stämmen zu sammeln oder auch von solchen, die vor der Versteigerung von den Forstbeamten geschlagen werden, mit der Bemerkung, dass nur vollständig reife Bäume, die dazu bestimmt sind, in den nächsten Jahren geschnitten zu werden, zu diesem Zwecke benutzt werden dürfen. Darunter sind diejenigen Bäume zu verstehen, welche in einer Höhe von 1—3 m, vom Boden aus gemessen mindestens einen Durchmesser von 32 cm besitzen.

3. Von jedem angebohrten Stamm wird der Zapfen nur alle 3 Jahre entfernt und der Terpentin gesammelt, weshalb ein Baum während der Verpachtungsfrist nur zweimal ausgenutzt werden kann. Doch könnte die periodisch jährliche Ausnützung eines Drittels der Bänme in besonderen Fällen gestattet sein, und zwar wenn die Gemeinde nachweist, dass sich die Waldungen infolge natürlicher Grenzen in drei oder mehrere Bezirke teilen lassen und somit leicht zu überwachen sind.

4. In die betreffenden Bäume wird nur ein Loch gebohrt und dies gegen Ende August mit einem Zapfen luftdicht verschlossen.

5. Der Terpentin darf nur vom 15. Juli bis 31. August eingesammelt werden.

6. Es ist streng verboten, neue Löcher zu bohren oder alte, die nicht den Forststempel tragen, zu öffnen.

7. Mindestens 8 Tage vor der Terpentinlese muss der Pächter die k. k. Forstinspektion und die Gemeindeverwaltung benachrichtigen, damit diese für genügende Ueberwachung sorgen können.

8. Der Pächter ist für alle Schäden verantwortlich, die event. während des Einsammelns infolge Nachlässigkeit oder mit Absicht durch ihn selbst resp. seine Arbeiter entstehen. Jeder Arbeiter erhält auf seinen Namen lautend von der k. k. Forstinspektion eine Legitimationskarte, doch werden solche Karten nur zuverlässigen Leuten ausgehändigt, fremde und unbekannte sind ausgeschlossen.

9. Ungehorsame Arbeiter müssen auf Verlangen der Gemeinde oder des Forstpersonals sofort entlassen werden.

10. Wenn der Pächter die Anordnungen nicht genau befolgt, kann die k. k. Bezirkshauptmannschaft ausser der Strafe, welcher er, nach den Gesetzen und behördlichen Verordnungen unterliegt, sofort den Kontrakt auflösen, ohne dass der Pächter auf Entschädigung Anspruch zu erheben hat.

11. Innerhalb 8 Tagen nach der Verpachtung und vor der Schliessung des Kontraktes muss der Pächter bei der k. k. Bezirkshauptmannschaft eine bestimmte Summe als Kaution hinterlegen, die ihm 4 Wochen nach Ablauf des Kontraktes zurückerstattet wird. Falls während der 6jährigen Zeitperiode dieser Betrag teilweise oder ganz für Bussen oder andere Zwecke verbraucht wird, hat der Pächter die Summe wieder zu ergänzen, sonst gilt der Kontrakt für gelöst.

12. Der Pächter darf ohne Erlaubnis der Gemeindeverwaltung und der Bezirkshauptmannschaft das Recht des Terpentinsammelns nicht weiter vergeben.

13. Das Versteigerungs- resp. Verpachtungsprotokoll gilt gleichzeitig als bindender Kontrakt für die Bieter, während für die Gemeinde nur die bezirkshauptmannschaftliche Genehmigung nötig ist.

14. Es steht der Gemeinde frei, in den Kontrakt noch besondere, ihre Privatinteressen wahrende Bestimmungen aufzunehmen. So z. B. kann sie Konventionalstrafen auferlegen, den Ort für eventuelle Gerichtsverhandlungen festsetzen, die Höhe der Summe für öffentliche Ausrufe, sowie die Zeit zur Zahlung des Pachtzinses bestimmen, ferner die Herabsetzung der Pachtgebühren oder Entschädigungen festsetzen, falls ein Teil des Waldes während der Kontraktzeit abgeschlagen wird, schliesslich kann sie bestimmen, wer die Stempelgebühren oder andere Versteigerungsspesen zu tragen hat etc."

* * *

Eigenschaften.

Die zur Untersuchung vorliegenden Proben Lärchenterpentin waren ziemlich durchsichtig, klar und schwach fluorescierend. Die Farbe schwankte zwischen dunkelgelb bis gelbbraun, die Konsistenz war dick- bis zähflüssig, der Geruch kräftig-aromatisch, an Terpentinöl und etwas an Muskat erinnernd, der Geschmack wenig bitter und ohne besondere Schärfe. Das spez. Gewicht betrug 1,1850, Gehalt an Methoxyl konnte mittelst des Zeisel'schen Verfahren nicht nachgewiesen werden. An der Luft trocknete er langsam zu einem durchsichtigen Firnis ein, ohne dabei irgendwelche krystallinische Struktur zu zeigen. Der Balsam war völlig löslich in Aether, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, zum grössten Teil löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die weingeistige Lösung rötete Lackmus schwach.

Säure- und Verseifungszahlen.

Da in neuester Zeit zur Prüfung, Analyse und Identifizierung von Harzprodukten von verschiedenen Seiten auch die Feststellung sogenannter Säure-, Verseifungs- und Ester-, resp. Aether- oder Anhydridzahlen herangezogen wird, wurden solche Bestimmungen auch vom Lärchenterpentin und den daraus isolierten Substanzen ausgeführt, um in Erfahrung zu bringen, ob sich darin wirklich — wie in der Litteratur angegeben — Substanzen, die Esterzahlen geben, finden.

Bei den Bestimmungen kamen folgende Vorschriften in Anwendung. Als Lösungsmittel diente stets starker 96% Alkohol, zur Titration alkoholische $\frac{n}{2}$ KOH und wässerige $\frac{n}{2}$ H_2SO_4, als Indikator Phenolphtaleïn.

Die Säurezahl wurde sowohl direkt als indirekt bestimmt und zwar erstere durch Auflösen der Substanz in Alkohol und direkte Titration mit $\frac{n}{2}$ KOH bis zum Umschlag der Lösung, letztere durch Auflösen der Substanz in Alkohol, Zusatz von $\frac{n}{2}$ KOH im Ueberschuss und sofortige Rücktitration mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 bis zum Umschlag der Lösung. Die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH mit 28 multipliziert ergaben die betr. Säurezahl.

Die Verseifungszahl wurde sowohl auf kaltem Wege als auf heissem Wege — also gewissermafsen „fraktioniert" — bestimmt, indem im ersteren Falle eine bestimmte Menge Substanz — in Alkohol gelöst — mit überschüssiger $\frac{n}{2}$ KOH 24 St., 2×24 Std., 3×24 Std. u. s. f. verseift und dann mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurücktitriert wurde, im letzteren Falle verseifte man die Substanz mit überschüssiger $\frac{n}{2}$ KOH auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 1 Std., 2 Std., 3 Std. lang u. s. f. und titrierte nach dem Erkalten und Verdünnen der Lösung mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurück.

Die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH mit 28 multipliziert, ergaben die betr. Verseifungszahl.

Auf diese Weise liess sich feststellen, wie sich die Substanz bei der kalten und heissen Verseifung verhält und wie lange und wie hoch die Verseifungszahlen steigen.

Säure- und Verseifungszahlen des Lärchen-Terpentin.

Säurezahl, a) direkt titriert.

1. Bestg.	1 g	Balsam	braucht	2,50 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 70,00
2. „	1 „	„	„	2,45 „	„ „	= 68,60
3. „	1 „	„	„	2,55 „	„ „	= 71,40
4. „	1 „	„	„	2,50 „	„ „	= 70,00

} S.-Z. dir.

b) zurücktitriert.

1. Bestg.	1 g	Balsam	braucht	2,55 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 71,40
2. „	1 „	„	„	2,60 „	„ „	= 72,80
3. „	1 „	„	„	2,50 „	„ „	= 70,00
4. „	1 „	„	„	2,55 „	„ „	= 71,40

} S.-Z. ind.

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1. Bestg.	nach 24 Std.	1 g	Balsam	braucht	4,80 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 134,40
2. „	„ 2×24 „	1 „	„	„	4,60 „	„ „	= 128,80
3. „	„ 3×24 „	1 „	„	„	4,60 „	„ „	= 128,80
4. „	„ 4×24 „	1 „	„	„	4,80 „	„ „	= 134,40

} V.-Z. k.

b) auf heissem Wege.

1. Bestg.	1 Std. erhitzt.	1 g	Balsam	braucht	5,20 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 145,60
2. „	2 „ „	1 „	„	„	4,90 „	„ „	= 137,20
3. „	3 „ „	1 „	„	„	5,10 „	„ „	= 142,80
4. „	4 „ „	1 „	„	„	5,20 „	„ „	= 145,60

} V.-Z. h.

Die Resultate lassen erkennen, dass die Säurezahl des Lärchenterpentin zwischen 68,60 und 72,80 die Verseifungszahl zwischen 128,80 und 145,60 schwankt. Besonders auffallend ist dabei, dass derselbe mit KOH zusammengebracht bei längerem Stehen oder Erhitzen auf dem Wasserbade ungefähr die doppelte Menge K zu binden vermag als bei der direkten Titration.

Verschiedene Beobachtungen, die bei der Ausführung der Bestimmungen von Säure- und Verseifungszahlen des Lärchenterpentin und der darin befindlichen Harzkörper gemacht wurden, mögen hier gleich erwähnt werden:

Die kalte Verseifung war zumeist schon nach 24 Stunden beendet und durch weitere Einwirkung von KOH keine höhere Verseifungszahl zu erzielen. Bei dem Verseifen auf heissem Wege dagegen zeigte sich, dass die Werte häufig variieren, ja oft nach zweistündigem Erhitzen höhere Zahlen erzielt wurden als nach dreistündigem etc.,

aber stets lagen die auf heissem Wege erhaltenen Verseifungszahlen höher als die auf kaltem Wege erhaltenen.

Die Erklärung für diese merkwürdigen Thatsachen dürfte nicht so einfach sein, vielleicht liegt der Grund für die wechselnde Bindung der Harzsäure durch Alkali in der chemischen Natur der Droge oder ihrer Bestandteile; möglich ist es auch, dass bei längerem Erhitzen oft Zersetzung eintritt oder die durch Hitze erzielte grössere Bindung von Alkali je nach der Dauer der Abkühlung bis zum Titrieren teilweise wieder gelöst wird und somit die varriierenden Zahlen entstehen.

Trockene Destillation. Bernsteinsäure.

Zur Isolierung der Bernsteinsäure, die sich nach Angaben in der Litteratur in geringer Menge im Lärchenterpentin findet, aber bisher nur durch einfache Reaktionen identifiziert worden ist, bedienten wir uns der trockenen Destillation.

Der Terpentin wurde in einer mit Thermometer versehenen Retorte im Sandbade allmählich steigend erhitzt. Zunächst ging das ätherische nach Terpenen riechende Oel, dann hellgelbes dickflüssiges, nach Essigsäure riechendes, später dunkelbraunes, zähes, nach teerigen Zersetzungsprodukten riechendes Harzöl über. Der Rückstand in der Retorte wurde bald fest und hinterliess zuletzt wenig verkohlte Substanz. Am dritten Tage der Destillation zeigten sich an den Wandungen der Retorte einige kleine sublimierte Kryställchen, die in warmem Wasser löslich waren und in Lösung mit $FeCl_3$ einen rotbraunen, auf Bernsteinsäure hindeutenden, Niederschlag gaben. Zum genaueren Nachweis derselben wurden die Destillationsprodukte in Aether gelöst, die Lösung zweimal mit 2%iger wässriger Sodalösung ausgeschüttelt und die Ausschüttelungen durch Abdampfen konzentriert. Das von den dabei sich ausscheidenden Harzanteilen befreite Filtrat enthielt nun die Bernsteinsäure als Natronsalz gelöst neben Essigsäure und Ameisensäure, die sich als Zersetzungsprodukte bei der trockenen Destillation bilden, ebenfalls an Natrium gebunden. Diese Säuren wurden zunächst durch Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, die beiden Fettsäuren mittels Wasserdampf übergetrieben und gesondert nachgewiesen. Zurück blieb in der Lösung die Bernsteinsäure. Wir dampften die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne, zogen den Rückstand mehrmals mit heissem absoluten Alkohol aus und filtrierten das ungelöste Na_2SO_4 ab. Der alkoholische Auszug hinterliess nach dem Verjagen des Alkohols einen geringen Rückstand. Ein Teil desselben in warmem Wasser gelöst und mit schwacher $NaOH$ neutralisiert, gab auf Zusatz von $FeCl_3$, $BaCl_2$

und Pb$(CH_3COO)_2$ die für Bernsteinsäure charakteristischen Fällungen. Aus dem übrigen Teil des Rückstandes sublimierten bei gelindem Erhitzen nach einigen Tagen kleine gelblich-weisse Krystallnädelchen, die, über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, bei 182—183° schmolzen und demnach Bernsteinsäure waren. Die Ausbeute betrug aus ca. 75 g Balsam höchstens 0,1.

Die Frage, ob die Bernsteinsäure als solche oder in Esterbindung sich vorgebildet im Lärchenterpentin findet, oder erst grösstenteils als Zersetzungsprodukt bei der trockenen Destillation entsteht, ist infolge der minimalen Menge und der komplizierten Isolierung schwer zu entscheiden; sie muss daher noch offen bleiben.

Bitterstoff.

Der bitterliche Geschmack des Lärchenterpentin lässt auf einen Gehalt an Bitterstoff schliessen.

Durch Extraktion des Balsams mit heissem Wasser geht der Bitterstoff in Lösung. Derselbe zersetzt sich aber beim konzentrieren der wässrigen, schwach bitter schmeckenden und ungefärbten Auszüge durch Erwärmen und scheidet einen in Wasser unlöslichen, braun gefärbten Körper ab. Aus der von den Zersetzungsprodukten abfiltrierten Lösung konnte der Bitterstoff trotz mehrwöchentlichen Stehens nicht krystallinisch erhalten werden, doch gab diese Lösung mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung die für Bitterstoffe charakteristischen Reaktionen. Glykose als Spaltungsprodukt darin nachzuweisen, gelang nicht.

Methode der Untersuchung des Harzkörpers.

Auf der bekannten Thatsache fussend, dass die Coniferenharze infolge ihres Gehaltes an Harzsäuren mit Alkalien Verbindungen eingehen und sogenannte „Harzseifen“ bilden, kam folgende Methode in Anwendung, die sich im Laufe der Untersuchung auch gut bewährte: Sie ist im Prinzip bereits mitgeteilt in Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (Leizig 1900, Gebr. Bornträger) S. 7 u. 269.

In Portionen zu je 500 g wurde der Terpentin in einer ungefähr gleichen Volummenge Aether gelöst und die Lösung zunächst fraktioniert mit 1% Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Da aber der Lärchenterpentin an Ammonkarbonat nur wenig verunreinigende Substanz, aber keine Harzsäure in fassbarer Menge abgab, gingen wir bald zur fraktionierten Ausschüttelung mit 1% Natriumkarbonatlösung über.

Die Methode der fraktionierten Ausschüttelung brachte den Vorteil mit sich, dass schon nach der 4. oder 5. Ausschüttelung beim

Zerlegen derselben mittels verdünnter HCl eine reine Harzsäureabscheidung erhalten wurde, und nur die wenigen ersten, rötlich gefärbten Niederschläge durch wiederholtes Auflösen in Aether und Ausschütteln gereinigt zu werden brauchten.

Bei diesem Reinigungsprozess gelang es, einer kleinen Menge des die Färbung verursachenden Farbstoffes habhaft zu werden, indem er sich beim Ausschütteln an der Trennungszone der ätherischen und wässerigen Schicht als braunrotes Pulver abschied. Es ist wahrscheinlich ein Phlobaphen-Farbstoff, der sich in Holz und Rinde der Lärche findet, bei Bildung und Ausfliessen des Harzsaftes gelöst wird und dessen Färbung zum Teil mit bedingt.

Bis zur Erschöpfung einer ätherischen Lösung von 500 g Balsam wurde 28 bis 30 mal mit je 2 Liter 1 % Sodalösung ausgeschüttelt; dabei ergaben sich beim Zerlegen mit verdünnter HCl bis zur 25. Ausschüttelung fassbare Abscheidungen von Harzsäure. Die Abscheidungen 1—10 verhielten sich in ihrer Gewichtsmenge annähernd gleich, von der 11. an nahmen sie allmählich ab, bis bei der 26. ein wägbarer Niederschlag nicht mehr zu erhalten war. — Vor jeder weiteren Ausschüttelung der ätherischen Harzlösung mit 1% Sodalösung musste der dabei verloren gehende Teil des Aethers wieder ersetzt werden, da sonst die Harzlösung sich zu sehr konzentriert, mit der Sodalösung zusammen eine Emulsion bildet und die Trennung der beiden Schichten dann nur äusserst langsam oder überhaupt nicht mehr vor sich geht.

Von jeder Ausschüttelung wurde zunächst der anhaftende Aether durch gelindes Erwärmen verjagt, die klare Flüssigkeit filtriert und nach dem Erkalten in mit HCl im Ueberschuss angesäuertes destilliertes Wasser unter Umrühren eingetragen, wobei sich die Harzsäure in weissen Flocken abschied. Diese Niederschläge, gesammelt, von der Lauge in der Zentrifugiermaschine befreit, durch Waschen mit destilliertem Wasser von überschüssiger HCl und NaCl befreit und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme und vor Licht geschützt getrocknet, ergaben die sogen. Rohsäure des Lärchenterpentins in einer Ausbeute von durchschnittlich 60 %.

Nachdem die Harzlösung durch ca. 30 maliges Ausschütteln mit 1 % Sodalösung erschöpft war, wurde zur Entfernung der letzten Spuren Harzsäure noch je zweimal mit 1 % und 1 ‰ Kalihydratlösung ausgeschüttelt, dann die zurückbleibende Harzlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit destillirtem Wasser vom anhängenden Alkali befreit.

Es restierten nun in Aether das ätherische Oel und der bei gewöhnlicher Temperatur gegen Kali indifferente Harzkörper.

Ersteres trennten wir vom letzteren durch Destillation mit Wasserdampf, und war die Hauptmenge des ätherischen Oeles schon nach einigen Stunden übergetrieben.

Der zurückbleibende Harzkörper verhielt sich auch beim Verseifen mit 1 % KOH in der Hitze resistent gegen Kali, er gab keine weiteren verseifbaren Bestandteile ab und charaktersierte sich dadurch als Resen.

Diese Thatsache lässt bereits auf Abwesenheit von Estern im Lärchenterpentin schliessen und die höheren Verseifungszahlen auf andere Umstände zurückführen.

Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

a) Rohsäure.

Die durch Zerlegen der Soda-Ausschüttelungen mittelst verd. HCl erhaltene Rohsäure findet sich im Lärchenterpentin ungefähr zu 60 %. Sie bildet in trockenem Zustande ein weisses, amorphes Pulver, das sich in der Wärme bald bräunt und unter 100° schmilzt.

In verdünnter Kalilauge gelöst, scheidet sie sich auf Zusatz von Kalistücken ab, ist also in konzentrierter Lauge nicht löslich. Eine Trennung der Harzsäure war hierdurch nicht zu erzielen.

Die Rohsäure löste sich völlig in Aether, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, jedoch nur zum grösseren Teil in Petroläther, garnicht in Wasser. Die alkoholische Lösung rötete Lackmuspapier.

Die Bestimmungen von Säure- und Verseifungszahlen ergaben folgende Werte:

Säurezahl, a) direkt titriert.

1. Bestg.	1 g Rohsäure	braucht	6,15 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 172,20	S.-Z. dir.
2. „	1 „	„	6,10 „	„ „	= 170,80	
3. „	1 „	„	6,20 „	„ „	= 173,60	
4. „	1 „	„	6,15 „	„ „	= 172,20	

b) zurücktitriert.

1. Bestg.	1 g Rohsäure	braucht	6,25 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 175,00	S.-Z. ind.
2. „	1 „	„	6,15 „	„ „	= 172,20	
3. „	1 „	„	6,15 „	„ „	= 172,20	
4. „	1 „	„	6,20 „	„ „	= 173,60	

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1. Bestg. nach	24 Std.	1 g Rohsäure braucht 7,60 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 212,80	V.-Z. k.
2. „	„ 2×24 „	1 „ „ „ 7,80 „ „ „	= 218,40	
3. „	„ 3×24 „	1 „ „ „ 7,60 „ „ „	= 212,80	
4. „	„ 4×24 „	1 „ „ „ 7,70 „ „ „	= 215,60	

b) auf heissem Wege.

1. Bestg.	1 Std. erhitzt.	1 g Rohsäure braucht 7,70 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 215,60	V.-Z. h.
2. „	2 „ „	1 „ „ „ 8,40 „ „ „	= 235,20	
3. „	3 „ „	1 „ „ „ 8,20 „ „ „	= 229,60	
4. „	4 „ „	1 „ „ „ 7,80 „ „ „	= 218,40	

Die vorstehenden Bestimmungen zeigen deutlich, dass es die Harzsäure selbst ist, die durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Kali bei der direkten Titration und bei längerem Verseifen in der Kälte resp. in der Wärme die Differenzen zwischen Säure- und Verseifungszahlen hervorruft.

Mit den aus dem Lärchenterpentin isolierten Substanzen wurden noch die verschiedenen Cholesterinreaktionen ausgeführt und zwar in der Weise und nach den Vorschriften, wie sie in Tschirch „Die Harze und die Harzbehälter“ (S. 328—331) niedergelegt sind.

Dabei ergab die Rohsäure:

1. Liebermann'sche Reaktion.
   Färbungen: rot, violett, blau, bräunlich, gelbgrün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion.
   Chlorof.: farblos — schwach gelblich.
   H_2SO_4: braunrot mit Fluorescenz.
3. Salkowski'sche Reaktion.
   Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale nicht wahrnehmbar.
4. Mach'sche Reaktion.
   Rückstand graugrün, mit graublauem Schein.

b) Laricinolsäure.

Aus den Auflösungen der Rohsäure in Methyl- oder Aethylalkohol krystallisierte nach einigem Stehen in leichtverschlossenen Gefässen und bei kühler Temperatur ein Körper aus, welchen wir infolge seiner resinolsäureartigen Eigenschaften und weil in Terebinth. laricina vorkommend, Laricinolsäure nannten. Beim Auflösen der Rohsäure wurde Anwendung von Wärme vermieden, ebenso zu starke Konzentration der Lösung. Der Gehalt des Lärchenterpentins an kry-

stallinischer Säure beläuft sich auf ca. 2,5 — 3 %, doch geht bei der Gewinnung derselben durch häufiges Umkrystallisieren infolge teilweiser Zersetzung wohl $^1/_3$ davon verloren. Die Zersetzung scheint durch den Zutritt von Licht und Luft zur alkoholischen Säurelösung gefördert zu werden und um dies möglichst zu vermeiden, wurden die Krystalle, sobald sich solche in zum Sammeln verlohnender Menge abgeschieden hatten, von der Mutterlauge durch Filtrieren abgetrennt, schnell mit wenig Alkohol nachgewaschen und für sich weiter umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg auch nach 10maligem Umkrystallisieren der Laricinolsäure nicht über 147—148°, doch konnte er nicht ganz glatt erhalten werden, was schon früher bei Harzsäuren von anderen Forschern beobachtet worden ist. Die Säure sinterte bei 135—136° zusammen, begann bei 140° zu schmelzen und schmolz völlig bei 147—148°.

Die Laricinolsäure krystallisiert in dreieckig-spitzen, farblosen und durchsichtigen Blättchen oder Täfelchen, dabei meist unregelmässig-sternförmige Gruppen oder Krusten bildend. Ihre Krystallform ähnelt sehr derjenigen der Abietinsäure, keinesfalls aber der Pimarsäure.

Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Aether-, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Petroläther, Toluol, Benzol u. s. f. ohne Färbung und Rückstand löslich und unterscheidet sich dadurch von den amorphen Harzsäuren. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion, eine ebensolche 5%ige liess das Streifenbild im Polarisationsapparat nicht erscheinen. Wahrscheinlich geht die optische Aktivität der Laricinolsäure bei ihrer Darstellungsweise durch Behandeln mit Alkalien und verdünnter Säure verloren, worauf auch diesbezügliche, mit auf zweierlei Weise hergestellter Pimarsäure aus französ. Galipot unternommene Versuche hindeuten.

Die Cholesterinreaktionen verliefen bei der Laricinolsäure folgendermaßen:

1. Liebermann'sche Reaktion.
   Färbungen: kirschrot, violett, blau, stumpfrot, hellbraun, olivgrünlich.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion.
   Chloroform: farblos. H_2SO_4: braungelb mit Fluorescenz.
3. Salkowski'sche Reaktion.
   Tropfenfärbung des Chloroforms tritt nicht ein.
4. Mach'sche Reaktion.
   Rückstand violettrot, olivgrün.

(Fortsetzung folgt.)

Die Laricinolsäure über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1. 0,1912 Substanz gab 0,5588 CO_2 und 0,1698 H_2O.
2. 0,1736 „ „ 0,5054 „ „ 0,1520 „
3. 0,1719 „ „ 0,5012 „ „ 0,1490 „
4. 0,1785 „ „ 0,5220 „ „ 0,1582 „

(Die Substanz zur 4. Analyse war nachträglich aus dem Terpentin von Pergine erhalten).

Demnach gefunden in Prozenten:

	1.	2.	3.	i. Mittel:	4. (aus Pergine):
C =	79,70	79,39	79,51	79,53	79,75
H =	9,86	9,72	9,63	9,74	9,84.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$:

C = 79,47 %
H = 9,94 „

Folgende Formeln wurden bei der Berechnung und Aufstellung noch berücksichtigt, zum Teil sind sie schon von früheren Forschern für Coniferenharzsäuren aufgestellt worden:

	$C_{19}H_{28}O_2$:	$C_{19}H_{30}O_2$:	$C_{20}H_{28}O_2$:
C =	79,16	78,62	80,00 %
H =	9,73	10,34	9,33 %.
	$C_{20}H_{32}O_2$:	$C_{21}H_{30}O_2$:	$C_{12}H_{32}O_2$:
C =	78,94	80,25	79,74 %
H =	10,53	9,56	10,13 %.

Alle diese vorstehenden Formeln weichen in ihrem Gehalt an C und H wenig von einander ab, so dass es nicht leicht ist, sich für diese oder jene zu entscheiden, aus welchem Grunde sie auch zum Vergleich hier Platz finden mögen.

Das berechnete Molekulargewicht der für Laricinolsäure angenommenen Formel $C_{20}H_{30}O_2$ beträgt 302. Es wurden zur Ermittelung des Molekulargewichts der gefundenen Säure Bestimmungen ausgeführt. Wir wählten hierzu die Beckmann'sche Siedepunktmethode und als Lösungsmittel Aceton (Konst. Erhöhg. 16,9°). Die zehn Bestimmungen lieferten folgende Zahlen:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
263	244	262	276	283	293	298	293	287	289.

Im Mittel gefunden:	Berechnet:
278.	302.

Wie ersichtlich, stimmt das gefundene Molekulargewicht der Säure mit dem der aufgestellten Formel $C_{20}H_{30}O_2$ annähernd überein, vor allem kann dadurch die Verdoppelung der Formel für ausgeschlossen betrachtet werden.

Titration (Säure- und Verseifungszahlen) und Salzbildung der Laricinolsäure.

Die Titration der reinen krystallinischen Säure wurde unternommen, um sowohl ihre Basizität, als auch ihr Verhalten in Bezug auf Säure- und Verseifungszahlen festzustellen.

1. 1 g Laricinolsäure neutralisierte bei der direkten Titration:

$$6{,}80 \ \frac{n}{2} \ \mathrm{KOH} = \mathbf{190{,}40\ S.\text{-}Z.\ d.}$$

2. 1 g Säure, mit überschüssiger $\frac{n}{2}$ KOH 24 Std. lang verseift, neutralisierte:

$$9{,}00 \ \mathrm{ccm} \ \frac{n}{2} \ \mathrm{KOH} = \mathbf{252{,}00\ V.\text{-}Z.\ k.}$$

3. 1 g Säure, mit überschüssiger $\frac{n}{2}$ KOH 1 Std. lang am Rückflusskühler erhitzt, neutralisierte:

$$11{,}60 \ \mathrm{ccm} \ \frac{n}{2} \ \mathrm{KOH} = \mathbf{324{,}80\ V.\text{-}Z.\ h.}$$

Demnach giebt selbst die reine krystallinische Harzsäure je nach Art und Dauer der Einwirkung von Alkali niedrigere und höhere Werte, d. h. sie bindet je nachdem mehr oder weniger Kali.

Um weiter festzustellen, ob sich die Säure nach ihrer völligen „Verseifung“ verändert hat und nach ihrer Abscheidung und Wiedergewinnung aus der Verseifungsflüssigkeit anders verhält, wurden je 2 g der reinen Säure auf kaltem und auf heissem Wege verseift, aus den Verseifungslaugen durch verd. HCl wieder abgeschieden und in alkoholischer Lösung krystallisieren gelassen. Die zurückgewonnene krystallinische Säure zeigte die gleiche Krystallform und den alten Schmelzpunkt 147 bis 148°; bei der Elementaranalyse gab:

0,1786 Substanz 0,5226 CO_2 und 0,1568 H_2O oder

in Proz.:	früher gefunden (aus Perg. Terpt.):
C = 79,80	79,75 %
H = 9,75	9,84 %.

Es war also wieder unveränderte Laricinolsäure zurückgewonnen worden.

Die wiederholte Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen ergab:

1. Direkt titriert:

½ g gebraucht 3,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH,
folgl. 1 „ „ 6,80 „ „ „ = 190,40 S.-Z. d.

2. 24 Std. kalt verseift:

½ g gebraucht 4,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH,
folgl. 1 „ „ 9,00 „ „ „ = 252,00 V.-Z. k.

3. 1 Std. heiss verseift:

½ g gebraucht 5,82 ccm $\frac{n}{2}$ KOH,
folgl. 1 „ „ 11,64 „ „ „ = **325,92 V.-Z. h.**

Diese Ergebnisse sind ein Beweis dafür, dass die Verseifungszahlen des Lärchenterpentin nicht auf Gehalt an Estern, Aethern, Anhydriden oder Lactonen zurückzuführen sind, vielmehr ist es die freie Harzsäure selbst, die durch ihre Eigenschaft, nach und nach mehr Kali zu binden, diese Differenzen bewirkt. Die sogen. Verseifungszahlen sind daher in diesem Fall gewissermassen als höhere Säurezahlen aufzufassen. — Wäre ein Lacton vorhanden, so würde nach Behandeln mit Kali eine Lactonsäure resultieren, und die aus der Verseifungsflüssigkeit isolierte Säure müsste eine andere elementare Zusammensetzung zeigen, als das ursprüngliche Lacton. Es wurden aber vor und nach der Verseifung die gleichen Analysenzahlen erhalten.

Tschirch äussert sich über diese Vorgänge in seinem Buche „Die Harze und die Harzbehälter“ ausführlich und giebt seine Ansichten darüber auf S. 133—135 bekannt, wo das Nähere nachzusehen ist.

Mit Henriques' Befunden beim Kolophonium des Handels (Chem. Rev. über d. Fett- und Harz-Industrie (1899) Heft VI., S. 111) lassen sich die beim Lärchenterpentin erhaltenen nur teilweise in Einklang bringen, denn die reine krystallinische Laricinolsäure, die ebenfalls — wie gezeigt — neben der Säurezahl auch hohe Verseifungszahlen lieferte, war völlig und ohne Rückstand in Petroläther löslich.

Zur Feststellung der Basizität benutzten wir zunächst die Titrationsergebnisse.

a) 1 g Säure direkt titriert, neutralisierte 6,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1326 K = **11,70 %**.

Die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt für das neutrale Kalisalz $C_{20}H_{29}KO_2$ = **11,47 % K.**

Demnach entsteht bei der direkten Titration das neutrale Salz der Laricinolsäure.

b) 1 g Säure auf kaltem Wege 24 Std. verseift, neutralisierte 9,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1755 K = **14,93 %**.

c) 1 g Säure auf heissem Wege 1 Std. verseift, neutralisierte 11,60 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2262 K = **18,44 %**.

Die Formel $C_{20}H_{28}K_2O_2$ verlangt **20,63 % K.**

Hiernach wäre es möglich, dass durch längere Berührung mit überschüssigem Kali ein zweites H-Atom in der Säure durch K ersetzt wird. In diesem Falle würde die Laricinolsäure Phenolcharakter besitzen und zwei Hydroxyle enthalten, da ihr nach der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung nur 2 O-Atome zukommen, die entweder in Form einer Karboxylgruppe oder zweier Hydroxylgruppen gebunden sein können. Alsdann wäre die Laricinolsäure keine Oxysäure. Wenn sie aber doch eine Karboxylgruppe besitzen sollte, wären die höheren Verseifungszahlen vielleicht dadurch zu erklären, dass sich beim Verseifen Alkali, — in irgend welcher Weise, vielleicht in Hydratform — anlagert, also ein basisches Salz entstände. Letztere Annahme ist aber unwahrscheinlicher.

Salze der Laricinolsäure.

Saures Kaliumsalz. Dasselbe wurde durch Neutralisation einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge erhalten (Indikator: Lakmuspapier).

0,23 g Substanz gab 0,0169 K_2SO_4 = 0,00757 K = **3,29 %**.

Das saure Salz der Zusammensetzung $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3\, C_{20}H_{30}O_2$ verlangt = **3,12 % K.**

Merkwürdigerweise entstand also auf diese Weise ein saures Kalisalz, trotzdem doch die Säure, allerdings unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator, bei der direkten Titration bereits ein neutrales Salz lieferte. Diese Thatsachen finden nur durch die vielleicht verschieden grosse Empfindlichkeit der Indikatoren Erklärung, indem Lakmuspapier eine dem Auge sichtbare scharfe Neutralisation nicht zulässt.

Neutrales Kaliumsalz. Dasselbe wurde durch Kochen einer alkoholisch-ätherischen Säurelösung mit überschüssigem Kaliumkarbonat dargestellt.

0,4280 g Substanz ergab 0,1077 K_2SO_4 = 0,0482 K = **11,26 %**.

Die Formel des neutralen Kalisalzes $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt = **11,47 % K.**

Silbersalz. Dieses bildete sich, indem einer alkoholischen Säurelösung eine ebensolche von Silbernitrat im Ueberschuss, und dann tropfenweise sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wurde.

0,3378 g Substanz hinterliess 0,0902 metall. Silber = **26,70 %**.

Die Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt = **26,22 % Ag.**

Calciumsalz. Dieses wurde durch Zusatz von Chlorcalciumlösung zu einer wässerigen ammoniakalischen Säurelösung erhalten.

0,2696 g Substanz gab 0,0602 $CaSO_4$ = 0,0177 Ca = **6,56 %**.
Die Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$ verlangt = **6,23 % Ca.**

Bleisalz. Entsteht beim Ausfällen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung.

0,3094 g Substanz lieferte 0,1140 $PbSO_4$ = 0,0778 Pb = **25,14 %**.
Die Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt = **25,44 % Pb.**

Die Laricinolsäure verhält sich demnach gegen Metalloxyde, wie aus den Ergebnissen der Salzbildung ersichtlich, wie eine einbasische Säure.

Methoxyl enthält die Laricinolsäure, wie durch das Verfahren von Zeisel nachgewiesen, nicht; ebenso verliefen ein Esterifizierungsversuch durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Säurelösung, und alle Acetylierungsversuche (z. B. durch Kochen von Säure mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat) negativ.

c) α- und β-Larinolsäure.

Die bis durchschnittlich zu 60 % im Lärchenterpentin enthaltene Harzsäure ist zum grössten Teil amorpher Natur und bildet als solche den Hauptbestandteil des Harzes. Um zu ihr zu gelangen, wurden die alkoholischen Krystallisationslaugen, die selbst nach monatelangem Stehen und öfterem Verdünnen mit Alkohol keine Krystalle mehr abschieden, in mit HCl angesäuertes Wasser eingetragen, wobei die amorphe Harzsäure in weissen Flocken ausfiel. Diese wiederum wurde in alkoholischer Lösung durch alkoholische Bleiacetatlösung nur teilweise als Bleisalz niedergeschlagen, ein Teil der Harzsäure blieb in der Fällungsflüssigkeit gelöst. Auf diese Weise war eine Trennung möglich und zwar in eine durch Blei fällbare und eine durch Blei nicht fällbare Säure. Die beiden so erhaltenen Säuren bezeichneten wir als α- und β-Larinolsäure, da sie — den mit ihnen angestellten Untersuchungen nach zu urteilen — als isomer, wenn nicht gar als identisch mit einander zu betrachten sind, denn ihr sonstiges Verhalten, ausgenommen das gegen Blei in alkoholischer Lösung, ist ein ausserordentlich übereinstimmendes, wie die folgenden Angaben zeigen.

In ihrer Löslichkeit unterscheiden sich α-und β-Larinolsäure von einander und auch von der Laricinolsäure fast gar nicht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Lösungsmittel	α-Larinolsäure	β-Larinolsäure
Aether	löslich	löslich
Aethylalkohol	„	„
Methylalkohol	„	„
Amylalkohol	„	„
Chloroform	„	„
Aceton	„	„
Eisessig	„	„
Essigäther	„	„
Benzol	„	„
Toluol	„	„
Terpentinöl	„	„
Schwefelkohlenstoff	„	„
Tetrachlorkohlenstoff	„	„
Petroläther	fast völlig löslich	zum Teil löslich

Beide Säuren schmelzen unter 100°; α-Larinolsäure unter vorheriger Sinterung und Braunfärbung bei 80—81°, β-Larinolsäure ebenso bei 85—86°. Ihre 5%igen alkoholischen Lösungen erwiesen sich gleichfalls als optisch inaktiv.

Die Cholesterinreaktionen verliefen bei α- und β-Larinolsäure in gleicher Weise und zwar folgendermaſsen:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: Kirschrot, violett, blau, stumpfrot, bräunlich, gelbgrünlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform: farblos. Schwefelsäure: rotbraun mit Fluorescenz.

3. Salkowski'sche Reaktion. Tropfenfärbung des Chloroforms nicht bemerkbar.

4. Mach'sche Reaktion. Rückstand rötlich, schmutzig grün.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanzen ergab für:

1. α-Larinolsäure.

1. 0,1764 g verbrannte zu 0,5107 CO_2 und 0,1542 H_2O.
2. 0,1776 „ „ „ 0,5130 „ „ 0,1540 „
3. 0,1730 „ „ „ 0,5011 „ „ 0,1530 „

oder in Prozenten gefunden:

	1.	2.	3.	im Mittel:
C =	78,95	78,77	78,99	78,90 %
H =	9,71	9,63	9,82	9,72 %.

2. β-Larinolsäure.

1. 0,1662 g verbrannte zu 0,4793 CO_2 und 0,1438 H_2O.
2. 0,1832 „ „ „ 0,5287 „ „ 0,1609 „

oder in Prozenten gefunden:

	1.	2.	im Mittel:
C =	78,65	78,70	78,67 %
H =	9,61	9,75	9,68 %.

	α-Larinolsäure im Mittel gefunden:	β-Larinolsäure im Mittel gefunden:	für $C_{18}H_{26}O_2$ berechnet:
C =	78,90	78,67	78,83 %
H =	9,72	9,68	9,49 %.

Ausser der für α- und β-Larinolsäure angenommenen Formel $C_{18}H_{26}O_2$ zogen wir noch folgende 3 Formeln in Berücksichtigung:

	$C_{18}H_{28}O_2$:	$C_{19}H_{28}O_2$:	$C_{19}H_{30}O_2$:
C =	78,26	79,16	78,62 %
H =	10,15	9,73	10,34 %.

Salze wurden von den amorphen Säuren nicht dargestellt, nur Säure- und Verseifungszahlen bestimmt, um auch in dieser Hinsicht ihr Verhalten zu studieren, und aus den Titrationsergebnissen das neutrale Kalisalz der aufgestellten Formel $C_{18}H_{26}O_2$ berechnet.

α- und β-Larinolsäure.

1. Direkt titriert:

1 g α-Larinolsäure gebraucht 7,10 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 198,80 S.-Z. d
1 „ β-Larinolsäure „ 7,00 „ „ „ = 196,00 „ „

2. 24 Std. kalt verseift:

1 g α-Larinolsäure gebraucht 8,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 238,00 V.-Z. k.
1 g β-Larinolsäure „ 8,60 „ „ „ = 240,80 „ „

3. 1 Std. heiss verseift:

1 g α-Larinolsäure gebraucht 11,30 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 316,40 V.-Z. h.
1 „ β-Larinolsäure „ 10,80 „ „ „ = 302,40 „ „

1 g α-Larinolsäure neutralisierte 7,10 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1384 K = **12,15** %.
1 „ β-Larinolsäure „ 7,00 „ „ „ = 0,1287 „ = **12,01** %.

Die Formel verlangt für das neutrale Kalisalz $C_{18}H_{25}KO_2$ = **12,50 % K.**

II. Resen.

Als letzter Rückstand der ätherischen Auflösung des Terpentin, nachdem dieselbe durch Ausschütteln mit Soda- und Kalihydratlösung

erschöpft, der Aether abgezogen und die Hauptmenge des ätherischen Oeles durch Behandeln mit heissem Wasserdampf überdestilliert ist, bleibt ein gelber, zäher Harzkörper übrig, der seinen Eigenschaften nach zur Klasse der Resene zu zählen ist. Derselbe verhielt sich, wie schon gesagt, sowohl in der Kälte wie in der Hitze völlig indifferent gegen Alkalien, er liess sich nicht in weitere Spaltungsprodukte zerlegen, ebenso waren Krystallisationsversuche resultatlos. Die Versuche, den zähen Resenkörper fest und rein zu erhalten, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es gelang weder durch — wohl ein Vierteljahr lang — fortgesetztes Destillieren mit Wasserdampf die letzten wahrscheinlich aus hochsiedenden Polyterpenen bestehenden Anteile des ätherischen Oeles vom Harzkörper zu trennen, noch durch mehrwöchentliche Destillation unter Zusatz von Kali, noch durch wiederholtes Ausfällen einer alkoholischen Resenlösung in angesäuertes destilliertes Wasser. Der Harzkörper wurde zwar nach und nach ein wenig fester, blieb aber immerhin zäh und erweichte schon in der Handwärme.

Schliesslich unternahmen wir damit noch eine trockene Destillation im CO_2 Strom unter Abschluss der Luft, um eventuell dadurch das Resen unzersetzt von den höher siedenden Terpenen zu trennen. Dies war aber nicht möglich, denn bereits am Anfange der Destillation bildete sich als Zersetzungsprodukt eine ziemliche Menge Essigsäure, die sowohl durch ihren intensiven Geruch wie durch Reaktionen identifiziert werden konnte.

Von einer Elementaranalyse des Resens sahen wir ab, da ohne Zweifel kein reiner Körper vorlag. Es besass zuletzt eine schön hellbraune Farbe mit gelbgrünlicher Fluorescenz, war völlig durchsichtig, ohne wahrnehmbaren Geruch und in allen den bekannten Lösungsmitteln völlig löslich, auch in wässerigem Harzkali. Obwohl bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest, erweichte es sofort bei der geringsten Erwärmung. Die Ausbeute betrug ca. 15%.

III. Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel des Lärchenterpentins, welches leicht durch Destillation des Balsams mit Wasserdampf erhalten werden kann, besteht, wie schon früher Unverdorben bemerkt hat, aus zwei Anteilen, einem leichtflüchtigen, die Hauptmenge ausmachenden Oele und einem schwerflüchtigen. Ersteres war schon nach mehreren Stunden übergetrieben, wir fanden es zu 15—16% darin und zwischen 155 und 170° siedend; der grösste Teil ging bei 157° über. Der Gehalt des schwerflüchtigen Oeles im Terpentin liess sich auf ca. 5—6 %

schätzen, es siedet erst bei 190° und ist nur sehr schwer oder überhaupt nicht vom Harzkörper völlig zu trennen, ohne dass dabei der Charakter des unzersetzten Harzes gefährdet wird. Es liegen hier vielleicht hochsiedende Polyterpene vor, die leicht verharzen und so den Uebergang der Terpene zu den Resenanteilen der Terpenharze bilden. Denn es scheint, dass besonders die Resene zu den Polyterpenen in Beziehung stehen. Denn wir konnten feststellen, dass beim Verharzen der Oele an der Luft besonders Resene entstehen.

Das frisch destillierte Oel bildet eine farblose, dünnflüssige und leichtbewegliche Flüssigkeit mit charakteristischem Terpentinölgeruch, etwas an Muskat und Lavendel erinnernd. Sein spezifisches Gewicht betrug 0,872, der Geschmack war aromatisch, ein wenig brennend. Mit absolutem Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform, Toluol, Benzol, Petroläther usw. ist es in allen Verhältnissen klar mischbar.

In frischem Zustande reagiert es neutral, nimmt aber beim Stehen an der Luft bald saure Reaktion und gelbe Färbung an, indem es durch den atmosphärischen Sauerstoff zersetzt wird und unter Verflüchtigung verharzt. Es zeigt also in dieser Beziehung ganz das gleiche Verhalten wie die übrigen Terpentinöle und dürfte sich auch sonst, seinen Eigenschaften nach zu urteilen, im allgemeinen wenig von denselben unterscheiden.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Vorliegende Untersuchung des Lärchenterpentins lässt sich in ihren Ergebnissen wie folgt kurz zusammenfassen:

1. Derselbe besteht aus:

a) Freien Harzsäuren, von denen die eine, den kleineren Anteil bildend krystallinischer, die Hauptmenge aber amorpher Natur ist.

Ersterer, der krystallisierenden Laricinolsäure, kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu; sie verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure, bindet aber beim sog. „Verseifen“ noch ein zweites Atom Kali und ähnelt in vieler Beziehung der in anderen Koniferenharzen aufgefundenen Abietinsäure und Pimarsäure.

Die amorphe Harzsäure, welche den Hauptbestandteil des Terpentins ausmacht, lässt sich durch Behandeln mit Blei in zwei isomere Säuren, α- und β-Larinolsäure trennen, indem sie in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nur teilweise ausgefällt wird. α- und β-Larinolsäure erscheinen aber, ihren Eigenschaften nach zu urteilen, als sehr nahe mit einander verwandt und charakterisieren sich nur durch ihr differentes Verhalten gegen Blei. Sie besitzen die gemeinsame Formel

$C_{18}H_{26}O_2$ und zeigen mit der krystallinischen Säure mannigfache Uebereinstimmung.

b) Einem resenartigen Körper, welcher sich gegen Kali völlig indifferent verhält, aber infolge des hartnäckig anhängenden Oeles nicht rein zu erhalten war.

c) Aetherischem Oel, dessen hauptsächlicher Anteil leichtflüchtig, der übrige Teil aber schwerflüchtig ist; letzterer wird vielleicht aus hochsiedenden Polyterpenen gebildet.

2. Ferner enthält der Terpentin noch wenig Bernsteinsäure, die entweder frei oder als Ester im Harz vorkommt, möglicherweise auch zum Teil erst bei der trockenen Destillation entsteht, — Bitterstoff und Farbstoff, sowie geringe Mengen verunreinigender Substanzen neben etwas Wasser.

3. Der Terpentin von Larix decidua ist esterfrei; die Säure- und höheren Verseifungszahlen gründen sich auf das eigentümliche Verhalten der Harzsäure, je nach Art und Dauer der Einwirkung von Alkali, mehr oder weniger davon zu binden.

4. Die isolierten Harzsäuren lassen durch verschiedene charakteristische und sehr ähnliche Farbenreaktionen Beziehungen zu den Cholesterinen (Oxychinoterpenen) erkennen.

Die prozentische Zusammensetzung der Droge ist folgende:

			%
Sodalösl. Teil 60—64 %	Laricinolsäure		4—5
	α- u. β-Larinolsäure (in gegenseitig wechselnden Mengen)		55—60
Sodaunlösl. Teil 34—38 %	Aether. Oel 20—22 %	leichtflüchtig	15—16
		schwerfl.	5—6
	Resen		14—15
Spuren Bernsteinsäure			0,1—0,12
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser u. verunreinig. Substanz			2—4.

Die ausführliche Arbeit über den vorliegenden Gegenstand, in der auch die Litteratur eingehend berücksichtigt wird, erscheint gesondert im Druck.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

32. Ueber den Harzbalsam von Abies pectinata. (Strassburger Terpentin.)

Von A. Tschirch und G. Weigel.

Ein früher wegen seiner Klarheit und seines angenehmen Geruchs sehr geschätztes Koniferenharzsekret ist der Harzsaft der Weiss- oder Edeltanne, unter dem Namen „Strassburger Terpentin" bekannt. Obwohl seit dem 16. Jahrhundert (Flückiger, Pharm. d. Pflzr. (1883), S. 71) und jedenfalls schon vorher bekannt und in Anwendung, hat er sich trotz seiner vorzüglichen Eigenschaften wohl wegen der schwierigen und zeitraubenden Einsammlung und des dadurch bedingten hohen Preises zu keinem Handelsartikel von Bedeutung aufschwingen können und ist jetzt fast ganz vom Drogenmarkt verschwunden, da er ebenso gut durch billigere Terpertinsorten ersetzt werden kann.

Trotz des grossen Verbreitungsgebietes der Weisstanne über Europa ist ihr Harzbalsam von jeher fast ausschliesslich nur in den Vogesen gesammelt worden; daher auch die Bezeichnung „Vogesischer oder Strassburger Terpentin".

Auch dieses Koniferenharzprodukt ist bereits chemisch untersucht worden, zum Teil aber mit wenig Erfolg. Vor allem mangelte es bis jetzt an Elementaranalysen der daraus isolierten Körper, und wurde der Balsam deshalb zu erneuter Untersuchung herangezogen.

Cailliot (Essai chimique sur la térébenthine des sapins à cône redressé; — Dissertat. Strassbourg 1830, Auszug im Journ. de Pharm. XVI (1830), S. 436—441, deutsch in Trommsdorff's Neu. Journ. f. Pharm. 23 (2), 1831, S. 168—176) untersuchte die Harzprodukte der Koniferen mit aufwärts gerichteten Zapfen, so unter anderen den Terpentin von Abies pectinata. Er destillierte diesen zunächst mit Wasserdampf, trieb dadurch das Oel über und wies in dem überdestillierten Wasser Spuren Bernsteinsäure nach. Aus dem rückständigen gekochten Terpentin schied er dann durch Lösen in Alkohol ein darin unlösliches und gegen Kali indifferentes „Unterharz" (resinule) ab und fand in dem alkohollöslichen Teil durch Behandeln desselben mit wässeriger Pottaschelösung eine amorphe Harzsäure (acide abiétique) und einen krystallisierenden Körper, das Abietin (abiétine). Die prozentische Zusammensetzung giebt er schliesslich wie folgt an: Wässeriges Extrakt, Bernsteinsäure enthaltend 0,85, saures Harz 46,39, Resinoid (Unterharz) 6,20, Abietin 10,85, flüchtig. Oel 33,50, Verlust 2,21.

Berzelius hält, wie er in seinem Lehrbuche schreibt, die Abietinsäure Cailliots für ein Gemenge der Unverdorben'schen Sylvin- und Pininsäure.

Ducommun (Étude sur les Acides cristallisables des Abiétinées, Thèse Bern 1885) stellte zwar das Vorhandensein einer krystallinischen Harzsäure im Weisstannenterpentin fest, konnte sie aber nicht in hinreichender Menge und analysenreiner Form daraus isolieren und weist gleichzeitig auf die schwierige Beschaffung des Strassburger Terpentins von sicherer Herkunft hin.

A. Rohmaterial.

Für die Untersuchungen lagen zwei in den Vogesen gesammelte Terpentinsorten verbürgt sicherer Herkunft, sowie noch zwei Proben aus Südtirol vor, die alle vier in ihrem chemischen Verhalten völlige Uebereinstimmung zeigten.

Herr Dr. Aweng, Besitzer der Storchen-Apotheke in Barr (Elsass), der sich in dankenswerter Weise um die Beschaffung des Rohmaterials bemüht hat, sandte uns folgenden interessanten Bericht über die Gewinnungsweise des Strassburger Terpentins in den Vogesen:

„Vor 30 Jahren wurde der Strassburger Terpentin, das Beulenharz, wie es die Waldarbeiter nennen, noch regelmässig von den Bewohnern der armen Gebirgsdörfer gesammelt. Das Harz befindet sich in erbsen- bis bohnengrossen Harzbehältern in der Rinde, die wie kleine Beulen erscheinen; daher auch der Name Beulenharz. Die beste Ausbeute liefern Bäume im Alter von 25—50 Jahren, von einer Grösse zwischen 8 und 15 m. Bei älteren Bäumen sind die Beulen, wohl infolge Borkenbildung, wenigstens am unteren Teile des Stammes verschwunden.

Der Sammler war mit einer Blechflasche versehen, die er sich umhing, und mit einem kleinen, blechernen Becher von eigentümlicher Form. Der Becher hatte einen Henkel und einen Schnabel, letzterer zum Aufstechen der Beulen. Mit Steigeisen versehen, kletterte nun der Mann, wie ein Specht, am Baum herum. Mit dem Becher stach er die Beulen auf und streifte zugleich die paar Tropfen Terpentin mit dem Schnabel des Bechers ab. Den sich nach und nach füllenden Becher leerte er in die Blechflasche.

Im Spätsommer schlugen Gesellschaften von ca. 10 Waldarbeitern ihr Quartier in einer Sennhütte oder einer Käserei auf, oder selbst in einer eigens aus Baumrinde dazu hergerichteten Hütte im Walde.

Die reichsten Tannenbestände waren in einer Höhe von 600—800 m zu finden. Die Leute nahmen ihren Proviant für die ganze Woche mit: Speck, Schwarzbrot, Kartoffeln und Branntwein. Tagsüber zerstreuten sie sich im Walde und sammelten den Terpentin, gegen Abend fanden sie sich in der Sennhütte oder am Lagerfeuer wieder zusammen.

Der gesammelte Terpentin wurde in grössere Blechkannen gegossen und blieb am Tage an der Sonne stehen, damit sich die Verunreinigungen, hauptsächlich Rindenstückchen, absetzten. Es wurde dann aus Baumrinde ein Trichter angefertigt, derselbe zur Hälfte mit Tannennadeln gefüllt und der schon durch Absetzen geklärte Terpentin durch diese primitive Einrichtung filtriert.

Ueber den Sonntag kehrten die Leute in ihre Dörfer zurück, um am Montag wieder zur Terpentinlese auszuziehen. War das Wetter günstig, so wurde bis in den Winter hinein Terpentin gesammelt, wobei das Quartier von Zeit zu Zeit wechselte. Der filtrierte Terpentin wurde in Colmar oder Strassburg an Drogisten verkauft. Ein Sammler konnte in einer Campagne ca. 50 kg zusammenbringen. Durchschnittspreis war ca. 4 Mk. pro Kilogramm.

Sobald die Gebirgsbewohner lohnendere und zugleich weniger anstrengende und gefahrvolle Arbeit fanden, verliessen sie das Terpentinsammeln. Zudem wurde die Nachfrage immer schwächer, und schliesslich ist wohl zu bedenken, dass die Forstverwaltung diese den Baumfrevel begünstigende Industrie auch nicht besonders unter ihren Schutz nahm.

Bald sammelten nur noch hier und da die Waldarbeiter Terpentin, wenn sie gerade in Tannenbeständen mit Aufforstungsarbeiten beschäftigt waren. Später tauchten nur noch sporadisch einzelne Terpentinsammler in Gebirgsdörfern auf, um auf Bestellung Terpentin zu sammeln. Jetzt giebt es gar keine Terpentinsammler mehr; selbst für Geld und gute Worte wollen die Leute nicht mehr das Beulenharz sammeln. Es liegen wohl noch kleinere Vorräte an echtem Strassburger Terpentin hier und da bei einzelnen Apothekern in Ortschaften des Gebirges, die als Kuriosum aufbewahrt werden".

Die vorliegenden Terpentine der Weisstanne waren völlig klar und durchsichtig, besassen eine helle bernsteingelbe bis bräunliche Farbe und verhältnismässig dünnflüssige Konsistenz, etwa die eines Sirups; Fluorescenz konnte nicht wahrgenommen werden. Der Geruch war sehr angenehm, er erinnerte weniger an Terpentinöl, mehr an Melisse und Citronen, der Geschmack war balsamisch-erwärmend, etwas scharf und hinterher bitterlich. An der Luft trocknet der Balsam in dünnen Schichten ziemlich schnell zu einem hellgelben, brüchigen Firnis ein, ohne dabei irgend welche krystallinische Abscheidung zu zeigen. Das spez. Gewicht beträgt 1,120. Methoxyl war nach dem Verfahren von Zeisel nicht nachzuweisen. Völlig löslich ist er in Aether, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, zum Teil nur in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton und Petroläther.

Die alkoholisch-ätherische Lösung reagierte schwach sauer.

Die Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen des Balsams von Abies pectinata ergaben:

Säurezahl, a) direkt titriert.

1. Bestg.	1 g Terpt.	braucht	3,00	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 84,00	}	S.-Z. d.
2. „	1 „ „	„	2,90	„	„ „	= 81,20		
3. „	1 „ „	„	2,80	„	„ „	= 78,40		
4. „	1 „ „	„	3,00	„	„ „	= 84,00		
5. „	1 „ „	„	2,90	„	„ „	= 81,20		

b) zurücktitriert.

1. Bestg.	1 g Terpt.	braucht	3,10 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 86,80	S.-Z. ind.
2. „	1 „	„	3,00 „	„ „	= 84,00	
3. „	1 „	„	2,90 „	„ „	= 81,20	
4. „	1 „	„	3,10 „	„ „	= 86,80	
5. „	1 „	„	3,00 „	„ „	= 84,00	

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1. Bestg. nach	24 Std.	1 g Terpt.	braucht	5,10 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 142,80	V.-Z. k.
2. „ „	2×24 „	1 „	„	5,00 „	„ „	= 140,00	
3. „ „	3×24 „	1 „	„	5,20 „	„ „	= 145,00	
4. „ „	4×24 „	1 „	„	5,10 „	„ „	= 142,00	
5. „ „	5×24 „	1 „	„	5,20 „	„ „	= 145,00	

b) auf heissem Wege.

1. Bestg	1 Std. erhitzt.	1 g Terpt.	braucht	5,40 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 151,20	V.-Z. h.
2. „	2 „ „	1 „	„	5,60 „	„ „	= 156,80	
3. „	3 „ „	1 „	„	5,50 „	„ „	= 154,00	
4. „	4 „ „	1 „	„	5,40 „	„ „	= 151,20	
5. „	5 „ „	1 „	„	5,50 „	„ „	= 154,00	

Demnach liegt die Säurezahl zwischen 78,40 und 86,80, die Verseifungszahl zwischen 140,00 und 156,80; der Strassburger Terpentin zeigt also in Bezug auf Bindung von Alkali ungefähr das gleiche Verhalten wie der Lärchenterpentin.

Trockene Destillation. Bernsteinsäure.

Die Isolierung der Bernsteinsäure, die bereits Cailliot im Strassburger Terpentin durch Reaktionen nachgewiesen hat, wurde durch trockene Destillation und zwar in der gleichen Weise wie beim Lärchenterpentin vorgenommen. (Vergl. die vorige Mitteilung).

Bei dem allmähligen Erhitzen des Balsams in der Retorte ging erst das ätherische Oel über, dann bei Steigerung der Temperatur mehr oder minder gefärbte dickflüssige Harzöle mit brenzlichem, Holzessig ähnlichem Geruch, zuletzt ein zähes braunschwarzes Zersetzungsprodukt mit charakteristischem Teergeruch. Der Harzrückstand in der Retorte wurde im Verlauf der Destillation bald kolophonartig fest, färbte sich immer dunkler und hinterliess schliesslich wenig verkohlte Substanz. Kleine sublimierte Krystalle von Bernsteinsäure konnten an den Wandungen der Retorte nicht beobachtet werden.

Die Gewinnung der Bernsteinsäure aus den Destillationsprodukten und ihre Identifizierung erfolgte genau nach derselben Methode, welche wir unter dem gleichen Kapitel beim Terpentin der Lärche beschrieben haben. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid-, Chlor-

baryum- und Bleiacetatlösung Niederschläge der betreffenden Succinate, auch gelang es, etwas Bernsteinsäure zu sublimieren, die bei 184° schmolz. Ihre Ausbeute war sehr gering. Zwei weitere Versuche, Bernsteinsäure auf andere Weise zu gewinnen, lieferten keinen besseren Erfolg. Der Balsam wurde zu diesem Zweck mit heissem Wasserdampf längere Zeit behandelt; in dem übergehenden wässrigen, vom ätherischen Oel getrennten Destillat liessen sich jedoch nur Spuren Bernsteinsäure nachweisen. Um ferner zu erforschen, ob das Harz vielleicht Bernsteinsäure als Ester in grösserer Quantität enthalte, verseiften wir den rückständigen gekochten Terpentin einige Stunden mit Kalilauge, wobei sich dieser löste. Nachdem der Harzkörper durch verdünnte HCl aus der Verseifungsflüssigkeit abgeschieden und abfiltriert worden war, wurde letztere auf Bernsteinsäure verarbeitet, ohne jedoch am Schlusse solche erhalten oder nachweisen zu können.

Sie findet sich demnach als Ester keinesfalls in grösserer Menge im Weisstannenterpentin und sind die Spuren wahrscheinlich schon im Harzkörper fertig vorgebildet. Wegen der geringen Ausbeute lässt sich auch hier diese Frage schwer entscheiden.

Bitterstoff.

Ein Gehalt an Bitterstoff scheint allen Terpentinen eigentümlich zu sein; auch der Strassburger Terpentin weist einen bitterlichen Geschmack auf. Doch ist dieser Bitterstoff von wenig beständiger Natur, zersetzt sich leicht und erschwert so sein Studium. Durch Schütteln des Balsams mit heissem Wasser geht er in Lösung, ist aber daraus nicht krystallinisch zu erhalten, indem er sich an Licht und Luft oder beim Konzentrieren der wässrigen Auszüge durch gelindes Erwärmen schon zersetzt, dabei einen wasserunlöslichen, bräunlich gefärbten Körper abscheidend. Die wässrige, schwach bitter schmeckende Lösung giebt mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure die charakteristischen Reaktionen.

B. Methode der Untersuchung.

Die Methode, welche bei der chemischen Verarbeitung des Lärchenterpentins befriedigende Resultate ergeben hatte und dort ausführlich beschrieben worden ist, fand auch auf den Strassburger Terpentin Anwendung und zwar mit Erfolg.

Das Sekret wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung im Scheidetrichter nacheinander durch fraktioniertes Ausschütteln mit 1% Ammonkarbonat-, Natronkarbonat- und Kalihydratlösung erschöpft, die einzelnen Ausschüttelungen nach Verjagen des Aethers mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt, und die Harzsäureabscheidungen, wenn

nötig, durch wiederholtes Auflösen in Aether und Ausschütteln gereinigt, nach dem Abtrennen der Mutterlaugen in der Centrifugiermaschine gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet. Bei Durchführung dieser Operationen hielten wir alle Massregeln, die beim Lärchenterpentin sich bewährten, genau ein.

Nachdem die ätherische Harzlösung in der Kälte nichts mehr an Alkalien abgab, wurde dieselbe vom anhängenden Alkali durch mehrmaliges Ausschütteln mittels destillierten Wassers gereinigt, dann der Aether abgezogen und das ätherische Oel mit Wasserdampf übergetrieben, wobei schliesslich ein gelber, fester Harzkörper übrig blieb, der ganz die Eigenschaften eines Resens besass.

Dieser Rückstand, in der Hitze mit wässrigem Kalihydrat behandelt, liess sich nicht spalten und verhielt sich völlig indifferent gegen Kali. Dieser Versuch ergab, dass ein Resen vorlag und der Strassburger Terpentin esterfrei ist.

In der Hauptsache gleicht oder ähnelt der Strassburger Terpentin in seinem Verhalten bei der chemischen Untersuchung dem der Lärche, nur durch wenige Abweichungen unterscheidet er sich vom letzteren und zwar in folgenden Punkten:

Er giebt einen grösseren Anteil in Gestalt einer Harzsäure an Ammoniumkarbonat ab, besitzt ferner ein leichtflüssigeres ätherisches Oel, das sich durch fortgesetzte Destillation mit Wasserdampf völlig vom Harzkörper trennen lässt, wodurch das Resen fest und rein zu erhalten ist. Letzterer Umstand wird allerdings noch dadurch gefördert, dass das Resen in Alkohol unlöslich ist und durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung in Alkohol in reiner Form erhalten werden kann.

C. Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

Ausschüttelung mit Ammonkarbonatlösung.

Abieninsäure.

Mit diesem Namen bezeichneten wir die Harzsäure, welche durch Ausschütteln der ätherischen Balsamlösung mit 1% Ammonkarbonatlösung und Zerlegen der Ausschüttelungen mittels verdünnter HCl erhalten wurde. Sie fiel dabei in sehr feinen, mehr seifigen als körnigen Flocken aus und war von Anfang an ziemlich rein, nur die ersten beiden Abscheidungen waren ein wenig gelblich gefärbt.

500 g Terpentin gaben ungefähr bis zur 15. Ausschüttelung Harzsäure an 1% Ammoncarbonatlösung ab und betrug die Ausbeute 48—50 g. Nach Auflösen der gewaschenen und getrockneten Substanz

in verschiedenen Lösungsmitteln wurden Krystallisationsversuche angestellt, die aber alle ohne Erfolg verliefen; demnach scheint die Abieninsäure amorpher Natur zu sein. Durch Eingiessen der alkoholischen Krystallisationsmutterlaugen in salzsäurehaltiges Wasser konnte sie zurückerhalten, durch Auflösen in Aether und Ausschütteln mit Sodalösung gereinigt werden. Dieser Reinigungsprozess zeigte nebenbei, dass die durch $(NH_4)_2CO_3$ isolierte Säure auch an Na_2CO_3 geht. Trennungen durch festes Kali oder durch Blei waren bei dieser Säure nicht herbeizuführen, sie schied sich auf Zusatz dieser Reagentien aus ihren Lösungen vollständig ab, dabei nur geringe, auf Verunreinigungen zurückzuführende Bestandteile in Lösung lassend.

Abieninsäure stellt in trockenem Zustande ein weisses, lockeres, amorphes Pulver ohne Geruch und Geschmack dar, ist in allen den schon mehrfach genannten Lösungsmitteln löslich, mit Ausnahme von Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, in denen sie sich nur wenig oder zum Teil auflöst. Sie schmolz völlig bei 114—115°, während schon bei 105° Bräunung und Sinterung zu beobachten war; eine 5% alkoholische Lösung verhielt sich optisch inaktiv. Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergab:

1. 0,1880 g Substanz verbrannte zu 0,5161 CO_2 und 0,1582 H_2O.
2. 0,1854 „ „ „ „ 0,5098 „ „ 0,1536 „
3. 0,1820 „ „ „ „ 0,5003 „ „ 0,1508 „

Daraus folgt in Prozenten:

	1.	2.	3.
C =	74,87	74,99	74,97
H =	9,35	9,20	9,21

Im Mittel gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}O_2$:
C = 74,94	75,00 %
H = 9,25	9,62 %.

Die Cholestolreaktionen verliefen in folgender Weise:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: Kirschrot, violett, blau, stumpfrot, bräunlich, gelbgrünlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos. Schwefelsäure rotbraun mit Fluorescenz.

3. Salkowski'sche Reaktion. Tropfenfärbung des Chloroforms tritt nicht ein.

4. Mach'sche Reaktion. Rückstand rötlich, blaugrün.

Die Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen der Abieninsäure führte zu ähnlichen Ergebnissen wie bei den Harzsäuren des Lärchenterpentins:

1. Direkt titriert.

1 g gebraucht 6,30 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **176,40 S.-Z. d.**

2. 24 Std. kalt verseift.

1 g gebraucht 8,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **238,00 V.-Z. k.**

3. 1 Std. heiss verseift.

1 g gebraucht 9,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **257,60 V.-Z. h.**

1 g Abieninsäure neutralisierte nach einstündiger heisser Verseifung 9,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1794 K = **15,21 %**.

Die aufgestellte Formel $C_{18}H_{20}O_2$ verlangt für das neutrale Kalisalz $C_{18}H_{19}KO_2$ = **15,85 % K.**

Hiernach scheint diese an Ammonkarbonat gehende Säure erst bei längerer Einwirkung von Kali ein neutrales Salz zu liefern.

Ausschüttelung mit Natronkarbonatlösung.

a) Rohsäure.

Nachdem die ätherische Lösung von 500 g Balsam durch fraktioniertes Ausschütteln mit Ammonkarbonatlösung erschöpft war, wurde zur Isolierung der den Hauptbestandteil ausmachenden Harzsäure durch Soda geschritten. 23 mal war es nötig, mit 1 % Sodalösung auszuschütteln, ehe die folgende (24.) Ausschüttelung auf Zusatz von HCl keine Trübung mehr zeigte. Die Ausbeute an dieser Säure aus 500 g Terpentin betrug ca. 250 g; rechnet man dazu die durch Ammonkarbonat isolierte Säure in einer Menge von 48—50 g, so beträgt der Gehalt an Harzsäuren im Strassburger Terpentin etwa 60 %.

Die durch Soda isolierte Säure fiel beim Zerlegen der Ausschüttelungen mit verdünnter HCl in kleinen, weissen Flocken aus, die anfangs nicht wie beim Lärchenterpentin von klebriger und körniger, sondern mehr von seifiger Beschaffenheit waren. Sie zeigten auch eine geringere Färbung, nur die ersten 2 oder 3 Niederschläge bedurften infolge einer schwachen Gelbfärbung der Reinigung, bei welcher Gelegenheit es ebenfalls gelang, etwas Farbstoff zu erhalten, indem sich dieser an der Trennungszone der ätherischen und wässerigen Schicht in Gestalt eines gelbbräunlichen Pulvers ausschied.

Die durch Soda erhaltene Rohsäure, gewaschen und getrocknet, stellt ein weisses, lockeres Pulver ohne Geruch und Geschmack dar, welches sich beim Erhitzen bräunt und bereits unter 100° zu einer durchsichtigen gelben Harzmasse zusammenschmilzt. Es war völlig löslich in Chloroform, Essigäther, Amylalkohol, Benzol, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, fast ganz löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Toluol, zum grösseren Teil löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Petroläther und schliesslich unlöslich in Wasser. Die weingeistige Lösung zeigte saure Reaktion.

Bei der Cholesterinreaktion verhielt sich die Säure:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: Dunkelrot, violett, blau, braun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform schwach gelblich. Schwefelsäure rotbraun mit Fluorescenz.

3. Hesse'sche Reaktion. Tropfenfärbung des Chloroforms nicht wahrzunehmen.

4. Mach'sche Reaktion. Rückstand grünlich, dann blaugrau.

In Bezug auf Säure- und Verseifungszahl verhält sich die Rohsäure des Weisstannenterpentins ebenso wie die des Lärchenterpentins; dies lehren die nachstehenden Bestimmungen:

Säurezahl, a) direkt titriert.

1. Bestg.	1 g	Rohsäure	braucht	6,50	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 182,00	S.-Z. d.
2. „	1 „	„	„	6,40	„	„ „	= 179,20	
3. „	1 „	„	„	6,40	„	„ „	= 179,20	
4. „	1 „	„	„	6,50	„	„ „	= 182,00	

b) zurücktitriert.

1. Bestg.	1 g	Rohsäure	braucht	6,50	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 182,00	S.-Z. ind
2. „	1 „	„	„	6,55	„	„ „	= 183,40	
3. „	1 „		„	6,60	„	„ „	= 184,80	
4. „	1 „	„	„	6,55	„	„ „	= 183,40	

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1. Bestg.	nach	24 Std.	1 g	Rohs.	braucht	8,00	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 224,00	V.-Z. k.
2. „	„	2×24 „	1 „	„	„	8,20	„	„ „	= 229,60	
3. „	„	3×24 „	1 „	„	„	8,10	„	„ „	= 226,80	
4. „	„	4×24 „	1 „	„	„	8,20	„	„ „	= 229,60	

b) auf heissem Wege.

1. Bestg.	1 Std.	erhitzt.	1 g	Rohs. braucht	8,40	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 235,20	V.-Z. h.
2. „	2 „	„	1 „	„ „	8,20	„	„ „	= 229,60	
3. „	3 „	„	1 „	„ „	9,30	„	„ „	= 260,40	
4. „	4 „	„	1 „	„ „	9,20	„	„ „	= 257,00	

b) Abietolsäure.

Durch Auflösen der Rohsäure in Methyl- oder Aethylalkohol gelang es, ein krystallinisches Produkt zu isolieren, das den Namen Abietolsäure erhielt.

Die Ausbeute an dieser Säure war noch geringer als an Laricinolsäure; der Gehalt des Strassburger Terpentins an krystallinischer Substanz beläuft sich auf annähernd 2 %. Lästig waren auch hier bei

den Krystallisations- und Umkrystallisationsversuchen die gelben, zähen Umsetzungsprodukte der Säure beim Stehen in alkoholischer Lösung an der Luft. Wohl die Hälfte ging bei den Versuchen durch mehrfache Umkrystallisation analysenreine Substanz von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten infolge Zersetzung verloren. An reiner Säure, in trockenem Zustand und in luftdicht verschlossenem Glasgefäss aufbewahrt, liess sich selbst nach Monaten eine derartige Veränderung oder Zersetzung nicht konstatieren.

Die Krystallform der Abietolsäure gleicht oder ähnelt derjenigen der Abietinsäure. Niemals wurden bei ihr, ebenso wenig wie bei der Laricinolsäure, die für Pimarsäure charakteristischen rundlichen Wärzchen oder krümeligen Krusten beobachtet.

Sie krystallisiert in wasserhellen, farblosen, spitzen Blättchen oder Tafeln, die sich meist zu mehr oder minder regelmässig stern- oder strahlenförmigen Gruppen zusammenfügen, seltener Krusten bilden. Häufig zeigten sich sogar gleichmässig ausgebildete, dreiseitige Rechtecke, von denen einige die Grösse von 3—5 mm erreichten.

Auch der Schmelzpunkt nähert sich dem der Abietinsäure (nach Mach 153—154°), obgleich er nicht glatt zu erhalten war. Abietolsäure begann bei 136° zu sintern, bei 145° zu schmelzen und schmolz völlig bei 152—153°. In ihrer Löslichkeit gleicht sie der Laricinolsäure, indem sie wie diese in allen den bereits öfter angeführten Lösungsmitteln völlig löslich ist. Durch diese Eigenschaft kennzeichnen die krystallisierenden Harzsäuren ihre Reinheit.

Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer, eine ebensolche 5%ige drehte die Polarisationsebene nicht und scheint, wie schon bei der Laricinolsäure beschrieben, die optische Aktivität im Verlaufe der Gewinnung durch Behandeln mit Alkalien etc. verloren zu gehen, wenn solche überhaupt von vornherein vorhanden ist. Dies durch Thatsachen nachzuweisen, war nicht möglich, da das selbstbereitete Kolophonium sowohl aus Strassburger wie aus Lärchenterpentin beim Digerieren mit verdünntem Alkohol und Auflösen des Rückstandes in starkem Alkohol nicht die geringste krystallinische Abscheidung ergab.

Die Abietolsäure, über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, ergab bei der Elementaranalyse:

1. 0,1965 g Substanz verbrannte zu 0,5734 CO_2 und 0,1731 H_2O.
2. 0,1785 „ „ „ „ 0,5235 „ „ 0,1551 „
3. 0,1686 „ „ „ „ 0,4938 „ „ 0,1449 „
4. 0,1742 „ „ „ „ 0,5097 „ „ 0,1504 „

Daraus folgt in Prozenten:

	1.	2.	3.	4.
C =	79,58	79,98	79,87	79,79
H =	9,78	9,65	9,55	9,59.

Im Mittel gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{28}O_2$:
C = 79,88	80,00 %
H = 9,57	9,33 %.

Bei Aufstellung der Formel für Abietolsäure wurden ebenfalls alle die bei der Laricinolsäure angegebenen Formeln (siehe dort) in Betracht gezogen, wegen des gefundenen hohen Kohlenstoffgehaltes aber die Formel $C_{20}H_{28}O_2$ gewählt.

Das Molekulargewicht der Abietolsäure beträgt 300. Die Bestimmungen zur Ermittelung des Molekulargewichtes der gefundenen Säure ergaben, wie aus folgenden Zahlenwerten ersichtlich, annähernde Resultate, die vor allem die Verdoppelung der Formel ausschliessen. Angewendet wurde hierzu die Beckmann'sche Siedepunktmethode und als Lösungsmittel Aceton (Konst. Erhöhung 16,9).

Bestimmungen:

1.	2.	3.	4.	5.
314	281	266	274	282.

Im Mittel gefunden:	Berechnet:
283	300.

Die Cholesterinreaktionen verliefen in folgender Weise:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: Kirschrot, violett, blau, blaugrau, stumpfrot, olivgrün, bräunlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos. Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz.

3. Salkowski'sche Reaktion. Tropfenfärbung des Chloroforms tritt nicht ein.

4. Mach'sche Reaktion. Rückstand: Violett, olivgrün.

Was Säure- und Verseifungszahl, sowie die Salzbildung der Abietolsäure betrifft, so lassen die diesbezüglichen Ergebnisse auf ein gleiches Verhalten wie bei der Laricinolsäure schliessen: Sie bildet bei der direkten Titration zunächst ein neutrales Salz, bindet aber bei längerer Einwirkung von Alkali, beim sog. Verseifen damit in der Wärme mehr Alkali, indem wahrscheinlich ein zweites H-Atom ersetzt wird und ein basischeres Salz entsteht. Daraus erklärt sich wiederum die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.

1. 1 g Säure direkt titriert, neutralisierte 6,75 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **189,00 S.-Z. d.**

6,75 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1316 K = **11,62** %.

Das neutrale Salz $C_{20}H_{27}KO_2$ verlangt **11,53** % **K.**

2. 1 g Säure auf kaltem Wege 24 Std. verseift, neutralisierte 11,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **308,00 V.-Z. k.**

11,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2145 K = **17,66 %.**

3. 1 g Säure auf heissem Wege 1 Std. verseift, neutralisierte 12,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **350,00 V.-Z. h.**

12,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2437 K = **19,59 %.**

Das Kalisalz $C_{20}H_{28}K_2O$ verlangt **20,74 % K.**

An dieser Stelle sei bemerkt, dass auch die Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium Säure- und „Verseifungszahlen" giebt und gleichfalls durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung ihre optische Aktivität verliert.

Die Abietolsäure schliesst sich, wie aus vorhergehender Beschreibung ersichtlich, eng an die Laricinolsäure, sowie an die Pimarsäure und Abietinsäure an. Die krystallinischen Harzsäuren der Abietineenharze differieren überhaupt in Bezug auf Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr wenig von einander, der Unterschied bewegt sich allenthalben in äusserst geringen Grenzen. Dass alle in sehr nahen Beziehungen zu einander stehen, unterliegt schon wegen der Gleichartigkeit ihrer Reaktionen keinem Zweifel, aber als isomer oder gar identisch kann man sie wohl nicht betrachten. Dagegen sprechen die verschiedene Kristallform, der wechselnde Schmelzpunkt, der optische Charakter, die Salzbildung u. s. w.

c) α- und β-Abietinolsäure.

Die Hauptmenge der aus dem Strassburger Terpentin mittels Soda isolierten Harzsäure ist amorpher Natur; sie wurde aus den alkoholischen Krystallisationslaugen, die keine Krystalle mehr abschieden, durch Eingiessen derselben in angesäuertes Wasser erhalten, wobei sie in weissen Flocken ausfiel. Auch hier liess sich mittels Bleiacetat in alkoholischer Lösung eine Trennung der Säure bewerkstelligen und wurde der durch Blei abgeschiedene Teil als α-Abietinolsäure, der nicht abgeschiedene Teil als β-Abietinolsäure bezeichnet. Die getrennten Säuren, je für sich durch erneutes Auflösen in Aether und Ausschütteln mit Sodalösung gereinigt, bildeten in trockenem Zustand weisse, geschmack- und geruchlose Pulver. α- und β-Abietinolsäure waren in allen den mehrfach genannten Lösungsmitteln löslich bis auf Petroläther, in welchem letztere sich nur zum grössten Teil löste und dadurch von ersterer etwas unter-

schied. Ihre 5% igen Lösungen in Alkohol verhielten sich optisch inaktiv; die Schmelzpunkte lagen nahe zusammen, α-Abietinolsäure schmolz bei 95—96°, β-Abietinolsäure bei 93—94°.

Die Cholesterinreaktionen verliefen bei beiden Säuren in gleicher Weise:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: Kirschrot, violett, blau, rötlichbraun, gelbbraun.

2. Salkowski - Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos. Schwefelsäure braunrot mit Fluorescenz.

3. Salkowski'sche Reaktion. Tropfenfärbung des Chloroforms tritt nicht ein.

Mach'sche Reaktion. Rückstand: Rötlich, blaugrün.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanzen ergab für:

1. α-Abietinolsäure:

1. 0,1832 g Substanz verbrannte zu 0,5190 CO_2 und 0,1590 H_2O
2. 0,1806 „ „ „ „ 0,5128 „ „ 0,1548 „

oder in Prozenten gefunden:

	1.	2.	Im Mittel:
C =	77,26	77,43	77,34
H =	9,58	9,52	9,55.

2. β-Abietinolsäure:

1. 0,1752 g Substanz verbrannte zu 0,4967 CO_2 und 0,1497 H_2O
2. 0,1728 „ „ „ „ 0,4878 „ „ 0,1458 „
3. 0,1780 „ „ „ „ 0,5036 „ „ 0,1518 „

oder in Prozenten gefunden:

	1.	2.	3.	Im Mittel:
C =	77,31	76,98	77,16	77,15
H =	9,49	9,37	9,47	9,44

	α-Abietinolsäure im Mittel gefunden:	β-Abietinolsäure im Mittel gefunden:	Für $C_{16}H_{24}O_2$ berechnet:
C =	77,34	77,15	77,41 %
H =	9,55	9,44	9,67 %.

Ausser der für α- und β-Abietinolsäure gemeinsam aufgestellten Formel $C_{16}H_{24}O_2$ kamen noch die beiden folgenden in Betracht:

	$C_{16}H_{22}O_2$:	$C_{16}H_{26}O_2$:
C =	78,04	76,80 %
H =	8,94	10,40 %.

Die Bestimmungen von Säure- und Verseifungszahlen ergaben:

1. Direkt titriert:

1 g α-Abietinolsäure gebraucht 7,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **218,40 S.-Z. d.**

1 „ β-Abietinolsäure „ 7,75 „ „ „ = 217,00 „ „

2. 24 Std. kalt verseift:

1 g α-Abietinolsäure gebraucht 8,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **235,20 V.-Z. k.**
1 „ β-Abietinolsäure „ 8,20 „ „ „ = 229,60 „ „

3. 1 Std. heiss verseift:

1 g α-Abietinolsäure gebraucht 10,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = **285,60 V.-Z. h.**
1 „ β-Abietinolsäure „ 9,50 „ „ „ = 266,00 „ „

1 g α-Abietinolsäure neutralisierte 7,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1521 K = **13,20%.**
1 „ β-Abietinolsäure „ 7,75 „ „ „ = 0,1511 „ = **13,12%.**

Das neutrale Kalisalz $C_{16}H_{23}KO_2$ verlangt **13,68% K.**

Die vorstehenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass α- und β-Abietinolsäure isomer sind und sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei in alkoholischer Lösung unterscheiden; es tritt demnach hier dieselbe Erscheinung wie bei der α- und β-Larinolsäure des Lärchenterpentins hervor.

II. Abietoresen.

Das Resen, welches, wie schon anfangs erwähnt, einen Bestandteil des Strassburger Terpentin ausmacht, bleibt zurück, nachdem die ätherische Terpentinlösung durch frakt. Ausschütteln mit Ammonkarbonat-, Natronkarbonat- und Kalihydratlösung erschöpft, der Aether abgezogen und das ätherische Oel durch Wasserdampf übergetrieben ist. Es bildet zunächst einen festen, hellgelb gefärbten Harzkörper, der durch fortgesetzte Wasserdampfdestillation allmählich völlig vom anhängenden ätherischen Oel zu trennen ist. Auch durch Behandeln mit Alkali in der Hitze liess es sich nicht weiter zerlegen, es verhielt sich indifferent gegen Kali, was zugleich ein Beweis für das Nichtvorhandensein von Harzsäure in Esterbindung war. Infolge seiner Unlöslichkeit in Aethylalkohol konnte das Resen, welches Abietoresen benannt wurde, durch wiederholtes Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit Alkohol in reiner Form erhalten werden. Es stellt in trockenem Zustande ein schneeweisses, leichtes, staubiges Pulver ohne jede krystallinische Struktur, ohne Geruch und Geschmack dar, schmilzt glatt bei 168—169°. Völlig löslich war es in Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol, Terpentinöl und beim Erwärmen auch in Essigäther, wenig löslich in Petroläther und heissem Eisessig, unlöslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton und Wasser. Obwohl für sich allein resistent gegen Kali, wurde es doch von wässeriger Harzkalilösung aufgenommen; konz. Schwefelsäure löste es mit dunkelrotbrauner Farbe.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz ergab:

1. 0,1721 g Substanz ergab	0,5244	CO_2 und	0,1726	H_2O.
2. 0,1780 „ „ „	0,5430	„ „	0,1783	„
3. 0,1818 „ „ „	0,5536	„ „	0,1830	„

Daraus folgt in Prozenten:

	1.	2.	3.
C =	83,10	83,19	83,05
H =	11,14	11,13	11,18.

Im Mittel gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{19}H_{30}O$:
C = 83,11	83,21 %
H = 11,15	10,95 %.

Berücksichtigt wurden noch die beiden Formeln:

	$C_{18}H_{28}O$:	$C_{20}H_{30}O$:
C =	83,07	83,33 %
H =	10,77	11,11 %.

In Bezug auf die Färbungen bei den Cholesterinreaktionen zeigte das Abietoresen ganz anderes Verhalten wie die Harzsäuren und schloss sich hier den früher aus anderen Harzen isolierten Resenen an.

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: rötlich, rotbraun, braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chlorof.: hellgelb, später bräunlich. Schwefels.: gold-braungelb mit Fluoresc.

3. Hesse'sche Reaktion. Tropfenfärbung des Chloroforms undeutlich.

4. Mach'sche Reaktion. Rückstand rötlich, dann olivgrün bis grau.

Der resultatlose Versuch, den Körper in weitere Komponenten zu spalten, sein indifferentes Verhalten gegen Alkali, der negative Verlauf einer Acetylierung, die Unfähigkeit zu krystallisieren und Salze zu bilden, alle diese und noch andere Eigenschaften charakterisierten diese Substanz als Resen. Die Ausbeute betrug ca. 12—16 %.

III. Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel, welches zu ca. 30 % im Strassburger Terpentin enthalten ist und diesem den angenehm aromatischen Geruch verleiht, wird durch Destillation des Balsams mit Wasserdampf erhalten. Es lässt sich auf diese Weise allmählich völlig vom eigentlichen Harzkörper trennen, doch verharzen die zuletzt übergehenden Anteile schon in der Vorlage und bestehen wahrscheinlich aus höher siedenden Polyterpenen.

Das frisch destillierte Oel bildet eine farblose, wasserhelle und leicht bewegliche Flüssigkeit mit dem spez. Gew. 0,860 und zum grössten Teil zwischen 148 und 165° siedend; die Hauptmenge des

leichtflüchtigen Oeles geht bei 162—163° über. Bei auffallendem Licht fluoresciert es grünlich. Sein Geruch ist angenehm zu nennen, es riecht nach Citronen und Melisse, der Terpengeruch tritt weniger hervor. Besonders beim Destillieren des Balsams mit wässerigem Kali macht sich ein Wohlgeruch nach Rosen und Orangenblüten geltend, und liegt die Vermutung nahe, dass hierbei ein wohlriechender Alkohol abgespalten wird.

Das Oel mischt sich in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther u. s. f., sein Geschmack ist erwärmend und ohne Schärfe. An der Luft verharzt es unter teilweiser Verflüchtigung, nimmt gelbe Färbung und saure Reaktion an.

D. Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die chemische Untersuchung des Strassburger Terpentins hat — kurz zusammengefasst — zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Der Harzkörper enthält:

a) Freie Harzsäuren, von denen die eine krystallinisch, die übrigen amorph sind.

Von der durch Ammonkarbonat isolierten Abieninsäure, welcher die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ zukommt, konnten keine Krystalle erhalten werden.

Der kleinere Teil der durch Natronkarbonat isolierten Harzsäure ist krystallinisch und besitzt die Formel $C_{20}H_{28}O_2$. Diese — Abietolsäure genannt — gleicht vielfach den krystallisierenden Produkten anderer Koniferenharze, vor allem der Laricinolsäure.

Der Hauptbestandteil der an Soda gehenden Säure ist amorph und lässt sich durch Behandeln mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung in zwei isomere Säuren, α- und β-Abietinolsäure, trennen, die sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei von einander unterscheiden. Beide haben die gleiche Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_2$.

Die amorphen Säuren stimmen in ihren Eigenschaften vielfach mit der krystallisierenden überein.

b) Einen Harzkörper, der als Resen zu bezeichnen ist. Das Abietoresen entspricht der Formel $C_{19}H_{30}O$.

c) Aetherisches Oel, das vom Harzkörper durch Wasserdampf völlig zu trennen ist, einen angenehm aromatischen Geruch besitzt und sich dadurch vor anderen Terpentinölen auszeichnet.

2. Der Balsam enthält ferner noch Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff und Farbstoff, ausserdem sehr wenig verunreinigende Substanz und Wasser.

3. Nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem sonstigen Verhalten ähnelt der Terpentin der Weisstanne dem der

Lärche. So ist er ebenfalls esterfrei und liegt der Grund für Säure- und Verseifungszahl wie dort in dem eigentümlichen Verhalten der Säure gegen Kali.

Auch geben die aus dem Balsam isolierten reinen Harzkörper die gleichen charakteristischen Färbungen bei Ausführung der Cholesterinreaktionen.

In 100 Teilen der Droge sind enthalten:

			%
Sodalösl. Teil 56—60%	An Ammonkarbonat	Abieninsäure	8—10
	„ Natronkarbonat 48—52%	Abietolsäure	1,5—2
		α- u. β-Abietinolsäure (in gegenseitig wechselnder Menge)	46—50
Sodaunlösl. Teil 38—42%	Aetherisches Oel 28—30%	leichtflüchtig	24—25
		schwerflüchtig	4—6
	Abietoresen		12—16
Spuren von Bernsteinsäure			0,05—0,08
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigte Substanz			1—2.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Beiträge zur Kenntnis der Senna.

Von A. Tschirch und E. Hiepe.

Eingegangen den 22. VI. 1900.

Mit der Erforschung der Sennesblätter in Bezug auf ihre chemischen Bestandteile beschäftigten sich zuerst Lassaigne und Feneulle. Sie fanden in ihr Harz, Eiweiss, flüchtiges Oel, einen gelben Farbstoff, Schleim, äpfel- und weinsauren Kalk.

Von weiteren Arbeiten sind zu erwähnen solche von Bley und Diesel, welche das Chrysoretin, und von Martius, welcher unreine Chrysophansäure daraus isolierte.

Später erschienen einige Arbeiten, die sämtlich in dem pharmazeutischen Institut zu Dorpat unter Dragendorff ausgeführt wurden und in denen ein Acidum cathartinicum von Baumbach und ein Chrysoretin von Fudakovsky erwähnt werden.

Ludwig vermutete einen Bitterstoff, den er Sennapikrin nennt, und Seidel erwähnt in einer späteren Arbeit den Sennit.

Kubly, Stockmann und Gensz beschäftigten sich mit der Cathartinsäure und analysierten dieselbe.

Ebenso analysierte Keussler zum ersten Male die chrysophansäureartige Substanz der Sennesblätter, doch stimmen seine Analysen schlecht zu einander und auch die von ihm aufgestellte Formel stimmt nicht auf Chrysophansäure. Derselbe vermutet auch, dass Emodin in den Sennesblättern vorhanden sei.

Vor kurzem sprach Aweng die Ansicht aus, dass der Hauptbestandteil des Sennaglykosides ein mit dem Frangularhamnetin identischer Körper sei.

Wässriges Perkolat der Sennesblätter.

In dem durch Perkolation mit Wasser erhaltenen Auszuge der Sennesblätter, den wir zur Darstellung der Cathartinsäure benutzten, (siehe weiter unten) schieden sich sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme bei mehrtägigem Stehen gelbe Flocken ab. Bei längerem Stehen des Auszuges vermehrte sich der Niederschlag bedeutend und zwar besonders, wenn die Flüssigkeit anfing in Gärung überzugehen. Der gelbe Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und getrocknet. Derselbe stellte ein gelbes feines Pulver dar, das sehr stark roch und zum Husten reizte. Dasselbe war teilweise in heissem Wasser, teilweise in Aether, Toluol, vollkommen in Alkohol löslich. Es reduzierte erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Fehling'sche Kupferlösung. Bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfuhr der Körper jedoch eine Veränderung, denn während er vorher die Oxymethylanthrachinonreaktion[1]) nicht gab, gab derselbe nach der Hydrolyse dieselbe in ganz vorzüglicher Weise.

Anscheinend dieselbe Veränderung wurde durch Auflösen des Körpers in verdünnter Sodalösung hervorgerufen.

Da der Körper nicht krystallinisch erhalten werden konnte, so wurde er zur weiteren Reinigung in Sodalösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt.

Dabei fiel der Körper jedoch nicht wieder gelb, sondern schwarz aus. Ferner hatte derselbe seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol eingebüsst. Beim Kochen mit Alkohol blieb ein schwarzer, sandiger Körper zurück, der sich nur noch in verdünntem Ammoniak löste, und sich genau so verhielt wie Sennanigrin (s. weiter unten). Eine weitere Veränderung hatte der Körper insofern erfahren, als der in Alkohol lösliche Teil die Oxymethylanthrachinon-Reaktion nun gut gab.

---

[1]) Mit diesem Namen mag die Bornträger'sche Reaktion jetzt bezeichnet werden, nachdem ihre Bedeutung aufgeklärt ist. Vergl. Tschirch, Ber. d. pharm. Ges. 1898.

Der in Alkohol lösliche Teil wurde nun zur weiteren Reinigung mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abziehen des Aethers übrig bleibende Rückstand wurde mit Blutkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Nach vielen Versuchen gelang es, denselben in kleinen körnigen Krystallen zu erhalten, indem die konzentrierte alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, dann wieder bis zur Klärung erwärmt wurde.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

1. 0,1176 Substanz gaben 0,2801 CO_2 und 0,0404 H_2O.
2. 0,1815 „ „ 0,4339 „ „ 0,0641 „

Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5$:
C = 64,95	C = 65,19	C = 65,11
H = 3,81	H = 3,92	H = 3,88.

Der Körper unterscheidet sich also durch ein Minus von 1 Kohlenstoff vom Emodin. Er scheint in der Senna nicht vorgebildet zu sein, sondern sich erst bei der obigen Operation abzuspalten.

Sennarhamnetin, aus dem wässerigen Perkolat dargestellt.

Da die Darstellung des Sennarhamnetins nach dem am Ende der Arbeit beschriebenen Verfahren nicht gut gelingen wollte, so wurde versucht, diesen Körper direkt aus dem wässerigen Auszug darzustellen.

Das Perkolat wurde zu diesem Zwecke zunächst mit verdünnter Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen und dann mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis die ätherische Lösung sich mit Ammoniak nicht mehr rot färbte, mithin die Oxymethylanthrachinone entfernt waren. Dann wurde dasselbe mit Baryumkarbonat neutralisiert und das Filtrat mit starkem Alkohol versetzt. Dabei schieden sich grosse Mengen von Schleim und Zucker ab. Das Filtrat wurde dann mit Bleiessig gefällt, und dabei ein starker gelber Niederschlag erhalten. Letzterer wurde auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Zuckerreaktion mehr gab. Nun wurde der Bleiniederschlag zentrifugiert, und dann mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols angerieben und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Das Filtrat wurde nun, nachdem der Alkohol durch Destillation teilweise entfernt war, zum Teil mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers wurde ein braungelber Körper erhalten, der die Rhamnetinreaktion (Gelbfärbung mit Alkalien) gut gab.

Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erlitt bei häufigem Umkrystallisieren aber anscheinend eine Zersetzung, denn

der Körper verlor seine Farbe und seine Krystallisationsfähigkeit und wurde braun und schmierig. Jedenfalls sind diesem Körper noch Spuren Schwefelsäure und wohl auch von Zucker beigemengt gewesen, denn er wurde beim Erwärmen schwarz.

Der andere Teil des obigen Filtrates wurde mit Baryumkarbonat neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit Aceton aufgenommen.

Aber auch auf diese Weise konnte der Körper nicht rein erhalten werden.

Leider war es nicht möglich, die Reindarstellung des rhamnetinartigen Körpers in der Senna augenblicklich weiterzuführen, doch wird diese Arbeit noch weiter verfolgt werden. Die Substanz dürfte in nicht unbeträchtlicher Menge in der Senna enthalten sein, aber zur abführenden Wirkung derselben nicht in Beziehung zu stehen.

Darstellung des Anthragluco-Sennins.

Vorversuche, die mit der Senna angestellt worden waren, hatten gezeigt, dass die Ausbeuten an Anthraglucokörper[1]) bei der Senna im Verhältnis zu den drei anderen Drogen dieser Gruppe von Abführmitteln, nämlich dem Rhabarber, der Frangula und der Aloe sehr gering waren. Es wurden deshalb gleich fünfzig Pfund und zwar 25 Pfund Alexandriner und ebensoviel Tinnevelli-Sennesblätter in Arbeit genommen. Im ganzen wurden verarbeitet ungefähr 130 bis 140 Pfund. Die Ausbeuten waren bei den Alexandriner-Sennesblättern entschieden besser als bei der anderen Sorte.

Auf eine quantitative Wertbestimmung auch in Bezug auf die andern Drogen der Gruppe werden wir später zurückkommen.

Die Sennesblätter wurden zur Herstellung des Anthraglukosennins in folgender Weise behandelt. Dieselben wurden in grossen Perkolatoren mit ganz verdünntem Ammoniak in der Kälte so lange extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ablief. Die vereinigten Auszüge wurden mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dabei wurden nur geringe Mengen eines hellbraunen, flockigen Niederschlages erhalten. der nur langsam und erst bei starkem Rühren ausfiel. Feucht löste sich derselbe nach dem Auswaschen fast vollkommen in Alkohol.

Beim Trocknen wurde derselbe dunkler und büsste dabei teilweise seine Löslichkeit ein.

Die von dem Niederschlag abgegossene Lauge wurde, da sie noch ziemlich dunkel gefärbt war, auf ihren Gehalt an Oxymethyl-

---

[1]) Bez. dieser Substanzen ist zu vergleichen: Tschirch, Versuch einer Theorie der organ. Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1898, No. 23, u. Pharm. Post 1898, No. 26.

anthrachinonen mit Hilfe der Bornträger'schen Reaktion geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass dieselbe noch geringe Mengen von Oxymethylanthrachinonen enthielt. Um dieselben zu gewinnen, wurden die Laugen neutralisiert, auf dem Dampfbade zur Sirupdicke eingedampft, dann nach Möglichkeit von dem Chlorammonium befreit und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Da das Chlorammonium sich auf diese Weise doch nicht ganz entfernen liess und beim Ausschütteln der Lauge mit Aether sehr hinderlich war, auch ein Teil der Oxymethylanthrachinone von demselben zurückgehalten wurde, so wurden die Laugen ganz zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht. Dabei blieb das Chlorammonium ungelöst, während die Oxymethylanthrachinone sich in dem absoluten Alkohol lösten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis die Laugen nichts mehr an den Aether abgaben. Nun wurde die erschöpfte Lauge mit konzentrierter Salzsäure der Hydrolyse unterworfen, und von neuem mit Aether behandelt. Die hydrolysierten Laugen gaben nun neue Mengen von Oxymethylanthrachinonen an den Aether ab. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb eine dunkelrotbraune Schmiere in dem Kolben zurück; dieselbe wurde mit heissem Alkohol aufgenommen und durch häufiges Behandeln mit Blutkohle und Toluol, schliesslich aus heissem Toluol zum Krystallisieren gebracht. Der Körper, der hierbei gewonnen wurde, wurde mit dem bei der Aetherextraktion des Anthraglukosennins gegewonnenen Körper vereinigt und weiter gereinigt.

Die Mengen, die hierbei gewonnen wurden, waren übrigens nur unbedeutend, ein Beweis, dass doch der bei weitem grösste Teil der Oxymethylanthrachinone bei dem Ammoniakverfahren mit Salzsäure ausfällt, und in dem Niederschlag, den wir rohes Anthraglukosennin nennen wollen, enthalten ist.

Dieses rohe Anthraglukosennin wurde nun bis zur Neutralisation ausgewaschen und getrocknet. Es stellte ein rotbraunes Pulver dar, welches Fehling'sche Lösung reduzierte, und die Oxymethylanthrachinonreaktion gut gab.

Zur weiteren Reinigung wurde deshalb im Soxhlet mit starkem Alkohol vollkommen erschöpft. Dabei löste sich der grösste Teil, während der ungelöste Teil ein schwarzes Pulver darstellte, das an Alkohol, Toluol, Aether, Benzol und andere Lösungsmittel nichts mehr abgab und nur in verdünnten Alkalihydraten löslich war. Auf seine weitere Verarbeitung wird später zurückgekommen werden.

Der in Alkohol lösliche Teil des Anthraglukosennins wurde durch Destillation von dem Alkohol befreit und zur Trockene gebracht.

Derselbe stellte ein braunschwarzes Pulver dar, das Fehling'sche Lösung reduzierte.

Es wurde zum Unterschied von dem rohen Anthraglukosennin, als reines Anthraglukosennin bezeichnet und enthielt die Spaltungsprodukte, die nach den Erfahrungen, die man bei den Abführmitteln der gleichen Gruppe gemacht hatte und den Reaktionen, die die Auszüge der Senna geben, veraussichtlich Emodin und Chrysophansäure waren.

Untersuchung des Anthraglukosennins.

I. In Aether löslicher Anteil.

Um aus dem reinen Anthraglukosennin die Spaltungsprodukte zu gewinnen, wurde dasselbe der fraktionierten Extraktion im Soxhlet unterworfen und zwar mit Aether. Der in Aether lösliche Teil musste Emodin und Chrysophansäure, die ja beide in Aether leicht löslich sind, enthalten. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde nicht, wie dies bis jetzt meist geschehen war, eine Sodalösung genommen. Es war nämlich schon bei der Darstellung von Emodin und Chrysophansäure aus dem Rhababer die Beobachtung gemacht worden, dass dieses Trennungsmittel insofern kein gutes ist, als immer Spuren von Chrysophansänre sich mit in der Sodalösung lösten, die dannn schlecht von dem Emodin zu trennen waren.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es, ein Verfahren zu finden, mit welchem man nicht nur das Emodin von der Chrysophansäure trennen konnte, sondern bei welchem die beiden Körper auch schon eine bedeutende Reinigung erfuhren. Dieses Verfahren bestand darin, dass der bei der Aetherextraktion des Anthraglukosennins gewonnene Körper, der rotbraun aussah, mit Toluol im Sandbade am Rückflusskühler gekocht wurde. Dann wurde heiss filtriert und die noch warme Lösung wurde, bevor sich das Emodin wieder ausgeschieden hatte, in die fünf bis sechsfache Menge Petroläther gegossen. Bei dem Kochen mit Toluol gingen sowohl Emodin als auch Chrysophansäure in Lösung. Bei dem Eingiessen dieser Lösung unter starkem Umrühren in Petroläther, schied sich das Emodin in rotgelben Flocken aus, während die Chrysophansäure in Lösung blieb. Das Emodin konnte nun leicht abfiltriert und weiter gereinigt werden. In Toluol löste sich nicht alles, sondern es blieb noch ein Körper ungelöst zurück, der weiter unten behandelt werden wird.

a. Senna-Emodin.

Die Reindarstellung des Senna-Emodins gelang am besten und schnellsten durch Auflösen desselben in heissem Toluol und Kochen der Toluollösung einige Minuten lang mit Blutkohle. Beim Erkalten

schied sich dann das Senna-Emodin aus dem Filtrate in feinen orangeroten Nadeln aus. Um nun diesen so gewonnenen Körper näher zu charakterisieren, wurde zunächst der Schmelzpunkt desselben festgestellt. Derselbe wurde bei 215° gefunden. Insofern stimmte er also mit dem von Tschirch und Pedersen aus der Barbados- und Cap-Aloe dargestellten Aloe-Emodin überein. Später stellte aber Oesterle aus dem Aloin ein Aloe-Emodin dar, welches erst bei 224° schmolz.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig, Toluol und Alkohol und Trocknen des so gereinigten Körpers bei 150° wurde der Schmelzpunkt des Senna-Emodins auch auf 223—224° gebracht.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Senna-Emodin im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Analysen des bei 150° getrockneten Materials ergaben folgende Resultate.

1. aus 0,1472 Substanz 0,0494 H_2O und 0,3607 CO_2.
2. „ 0,1370 „ 0,0460 „ „ 0,3390 „

Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:
I.	II.	
C = 66,831	C = 66,821	C = 66,67 %
H = 3,728	H = 3,733	H = 3,70 %.

Aus diesen Analysen geht also hervor, dass dieser aus Senna isolierte Körper ein Emodin ist.

Da nun der Schmelzpunkt des Senna-Emodins fast in gleicher Höhe mit dem Aloe-Emodin liegt, während die Schmelzpunkte der Emodine aus Frangula und Rheum erst bei 250—255° liegen, so wurde zur weiteren Orientierung ein Acetylderivat hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats gemischt, und eine zur vollständigen Lösung ausreichende Menge Essigsäureanhydrid zugefügt. Das Ganze wurde eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen und der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen bis Essigsäure und Natriumacetat entfernt waren. Der Niederschlag, der von gelbbrauner Farbe war, wurde in Eissessig gelöst, und zu dieser Lösung Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Zur weiteren Reinigung wurde zu dieser Lösung etwas Blutkohle gefügt und die Lösung einige Minuten gekocht. Beim Erkalten schieden sich dann aus der filtrierten Flüssigkeit gelbe Nadeln aus. Diese Reinigung wurde noch einigemal wiederholt und es wurde schliesslich ein aus hellgelben Nadeln bestehendes Präparat erhalten. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und der Schmelzpunkt bei 170° gefunden. Oesterle giebt den Schmelzpunkt seines aus dem Aloe-Emodin dargestellten Acetylderivates bei 177

bis 178° an, jedoch lieferten weitere Darstellungen des Acetylderivats aus Aloe-Emodin Oesterle auch nur einen Körper mit dem Schmelzpunkt von 170°.

Die Analyse des aus dem Senna-Emodin dargestellten Acetylderivates ergab folgendes Resultat:

aus 0,1393 Substanz 0,051 H_2O und 0,327 CO_2.

Gefunden:	C = 64,02 %	H = 4,07 %.
Ein Monoacetylderivat von der Formel $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$ verlangt:	C = 65,38 %	H = 3,84 %.
Ein Diacetylderivat von der Formel $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_5$ verlangt:	C = 64,40 %	H = 3,95 %.
Ein Triacetylderivat von der Formel $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$ verlangt:	C = 63,89 %	H = 4,04 %.

Die Zahlen des aus dem Senna-Emodin dargestellten Acetylderivates stimmen am besten auf ein Triacetylderivat. Dem Senna-Emodin würde also die Formel $C_{15}H_7O_2(OH)_3$ zukommen.

Das Acetylderivat bestand aus hellgelben Nadeln, die sich in heissem Wasser lösten, beim Erkalten aber wieder ausschieden. Leicht löslich war die Substanz in heissem Alkohol und in Eisessig. In kaltem verdünnten Ammoniak ist das Acetylprodukt fast unlöslich; beim Erhitzen färbt sich das Ammoniak rot, infolge einer Abspaltung von Emodin. In Aether löst es sich fast farblos. Schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak, so färbt sich dieses erst nach einiger Zeit rot. Die Rotfärbung wird mit der Zeit immer stärker. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit kirschroter Farbe.

Da nicht nur der Schmelzpunkt und die Analyse des Senna-Emodins eine Identität sowohl mit dem von Tschirch und Pedersen aus der Cap- und Barbados-Aloe, als auch mit dem von Oesterle durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin dargestellten Aloe-Emodin ergab, sondern auch die Acetylderivate des Senna- und Aloe-Emodins in jeder Beziehung gleich waren, so kann man wohl mit Recht behaupten, dass das Senna-Emodin mit dem Aloe-Emodin identisch ist. Auch in folgender Reaktion stimmen beide überein.

Erhitzt man eine Spur des Senna-Emodins mit konzentrierter Schwefelsäure, bis letztere anfängt abzurauchen, bringt von der Flüssigkeit einen Tropfen in ein Reagensglas mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett. Genau dieselbe Reaktion giebt auch das Aloe-Emodin. Somit wären also bis jetzt vier Emodine aus den vier Drogen, dem Rhabarber, der Frangula, der Aloe und der Senna isoliert.

Wie die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, ist das Rheum-Emodin mit dem Frangula-Emodin indentisch, während das Aloe-Emodin dem Senna-Emodin gleicht.

Ausser der Bornträgerschen Oxymethylanthrachinon-Reaktion, die in der Senna wohl hauptsächtlich durch das Emodin und die Chrysophansäure hervorgerufen wird, und die das reine Senna-Emodin in vorzüglicher Weise gab, hatte das Senna-Emodin noch folgende Eigenschaften.

Es ist schwer löslich in heissem Alkohol und Toluol und scheidet sich beim Erkalten der Lösungen in feinen Nadeln aus. In Benzol und Aether löst es sich mit gelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniak mit kirschroter Farbe.

Die abführende Wirkung des Senna-Emodins entspricht derjenigen des Aloe-Emodins und wirkten schon 0,1 g stark abführend.

b. Senna-Chrysophansäure.

Die Petroläther-Toluolmischung, die bei der oben beschriebenen Ausfällung des Oxymethylanthrachinongemisches aus Toluol mittelst Petroläther resultierte, musste nun, nachdem das Emodin abfiltriert war, die Chrysophansäure gelöst enthalten.

Der Petroläther wurde durch Destillation entfernt und ebenso die restierende Toluollösung durch Destillation bedeutend eingeengt. Beim Erkalten der Toluollösung schieden sich gelbe, fettige Krystalle aus. Zur weiteren Reinigung wurde versucht, dieselben aus Benzol umzukrystallisieren, womit aber keine guten Resultate erzielt wurden. Nun wurden dieselben mit Blutkohle gemischt, und dieses Gemisch mit Alkohol einige Zeit gekocht. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens, wobei ein nicht unbedeutender Substanzverlust zu beobachten war, wurden schöne Krystalle erhalten. Diese wurden dann noch aus Eisessig umkrystallisiert und daraus in schönen, gelben, glänzenden Blättchen erhalten.

Die so gewonnene reine Senna-Chrysophansäure wurde bei 120° getrocknet und der Schmelzpunkt bei 171—172° gefunden.

Da Hesse in seiner letzten Arbeit über die Rhabarberstoffe behauptet, dass der Schmelzpunkt der reinen Chrysophansäure bei 186 bis 188° liege, und weiter sagt, dass eine niedriger schmelzende Chrysophansäure ein Gemisch aus Methylchrysophansäure und reiner Chrysophansäure sei, so wurde versucht, den Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisieren noch zu erhöhen. Dies gelang indessen nicht, sondern der Schmelzpunkt der Senna-Chrysophansäure blieb bei 172° konstant. Um ganz sicher zu gehen, dass die Senna-Chrysophansäure wenigstens keine Methoxylchrysophansäure enthielt, versuchten wir es mit dem Zeiselschen Verfahren, indem 0,3 der Substanz mit Jodwasserstoffsäure erhitzt wurden. In der vorgelegten alkoholischen Silberlösung war aber keine Trübung zu bemerken, so dass es wenigstens als erwiesen betrachtet

werden kann, dass in dem von uns analysierten Produkte Methoxyl nicht enthalten ist. Wir hatten es offenbar mit reiner Chrysophansäure zu thun.

Liebermann und Fischer geben den Schmelzpunkt für Chrysophansäure übrigens zu 162° an.

Die Senna-Chrysophansäure war löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol und konnte daraus krystallinisch erhalten werden. Die alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraunrot, auf Zusatz von Chlorkalklösung kirschrot, wobei sich ein Niederschlag von Chrysophansäurekalk abscheidet.

Nach Liebermann[1]) löst sich reine Chrysophansäure leicht in Ammoniak und giebt damit bei 200° Amidochrysophansäure. Mit der Senna-Chrysophansäure wurden jedoch dieselben Beobachtungen gemacht, die auch Hesse mit der aus Rhabarber dargestellten Chrysophansäure gemacht hatte. Beim Uebergiessen der reinen Substanz mit verdünntem Ammoniak löste sich nichts von der Chrysophansäure und das Ammoniak blieb anfangs farblos. Sehr bald fing es aber an, rosa zu werden, welche Farbe allmählich in kirschrot überging.

In heisser Sodalösung löste sich etwas von der Senna-Chrysophansäure mit roter Farbe. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich aber wieder aus und die Sodalösung entfärbt sich wieder.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Materials ergab folgendes Resultat:

0,1140 Substanz ergab 0,2965 CO_2 und 0,0418 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:
C = 70,933 %	C = 70,86 %
H = 4,071 %	H = 3,94 %.

c) Glukosennin.

Der dritte, bei der Aetherextraktion gewonnene Körper, der sich in Toluol nicht löste, stellte ein amorphes, gelbes Pulver dar. Dasselbe war in Alkohol löslich, konnte aber lange nicht krystallinisch erhalten werden.

Beim Erhitzen gab derselbe ein Sublimat, das aus roten, feinen Nadeln bestand und bei 163° schmolz. Der grösste Teil der Substanz verkohlte aber dabei. Die Annahme, dass es ein Gemisch aus mehreren Körpern sei, wurde durch die Kapillaranalyse, welche sich zur vorläufigen Orientierung bei Farbstoffuntersuchungen gut eignet, widerlegt.

Fehling'sche Kupferlösung wurde erst nach dem Kochen des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure reduziert. Es scheint also ein glykosidischer Körper zu sein. Er gab die Borntraeger'sche Reaktion gut.

---

[1]) Liebig's Annalen 212, 31.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Dabei fiel er in hellgelben Flocken aus. Der Niederschlag wurde noch feucht wieder in Alkohol gelöst und mit Blutkohle einige Minuten gekocht und dann filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trübung mit Wasser versetzt und dann wieder erhitzt bis die Lösung klar war. Dann wurde sie zur Krystallisation gestellt und der Körper schied sich nun in kleinen körnigen Krystallen aus. Dieselben wurden bei 120° getrocknet. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da der Körper bei 260° noch nicht schmolz.

Die Analyse des im Sauerstoffstrome verbrannten Körpers ergab folgendes Resultat.

1. 0,1549 Substanz ergab 0,3650 CO_2 und 0,0494 H_2O.
2. 0,2087 „ „ 0,4928 „ „ 0,0803 „

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_8$:
I.	II.	
C = 64,24	64,39 %	C = 64,39
H = 4,26	4,27 %	H = 4,39.

Da der Körper die Chrysaminsäurereaktion gab, und die alkalische Lösung nicht fluorescierte, so ist derselbe unter die Oxymethylanthrachinonderivate zu rechnen.

Ausser gegenüber der Oxymethylanthrachinonreaktion verhielt er sich auch noch in anderer Beziehung ähnlich wie Senna-Emodin.

Er löste sich ebenfalls mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erhitzen der Schwefelsäurelösung wurde dieselbe dunkelbraun und ein Tropfen davon in Wasser gebracht und mit Ammoniak übersättigt, färbte das Wasser schön violett, genau wie bei Senna- und Aloe-Emodin. Er dürfte zu den Emodinglykosiden zu rechnen sein und das zu erwartende Sennaglykosid darstellen.

Ob der Körper wirklich ein Glykosid ist, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten. Da er erst nach erfolgter Hydrolyse reduziert, so mag er vorläufig Glukosennin genannt werden.

II. In Aceton löslicher Anteil.

a) Senna-Isoemodin.

Nachdem Aether nichts mehr von dem reinen Anthraglukosennin löste, wurden die Patronen aus dem Soxhlet genommen, der Inhalt, nachdem er nochmals mit Aether ausgekocht war, getrocknet und gepulvert.

Als zweites Lösungsmittel wurde Aceton angewandt, da fast alle Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol, Chloroform nichts mehr lösten.

Aceton löste im Soxhlet einen bedeutenden Teil des in Aether ungelöst gebliebenen. Der Acetonauszug konnte aber trotz vieler

Versuche nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Kapillaranalyse ergab auch, dass man es hier mit einem Gemisch von mehreren Körpern zu thun hatte.

Es wurde deshalb auch hier versucht, durch eine geeignete Fällung die Körper zu trennen. Der Acetonauszug wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit heissem Alkohol aufgenommen. Die Lösung wurde mit Petroläther versetzt, wobei sich eine braune Schmiere ausschied, die sich am Boden des Gefässes festsetzte, während sich der Petroläther bedeutend färbte, ein Beweis, dass sich ein Körper in dem Petroläther lösen musste. Diese Beobachtung wurde zur Trennung benutzt und der ganze Acetonauszug in der gleichen Weise behandelt und mit Petroläther ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Petroläthers resultierte ein rotbraunes Pulver. Dasselbe war in Alkohol, Eisessig leicht löslich, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Zur weiteren Reinigung wurde dieser Körper mit Alkohol und Blutkohle einige Zeit gekocht und aus dem Filtrate der Körper durch Zufügen von Wasser ausgeschieden. Dieses Verfahren wurde einige Male wiederholt und resultierte dann eine hellgelbe amorphe Substanz. Dieselbe war aschefrei. Die Kapillaranalyse zeigte, dass es ein einheitlicher Körper war.

Derselbe wurde, nachdem er bei 150° getrocknet war, im Sauerstoffstrome verbrannt.

Die Analysen ergaben:

1. 0,1626 Substanz ergaben 0,3968 CO_2 und 0,0539 H_2O.
2. 0,1980 „ „ 0,4826 „ „ 0,0669 „

Gefunden:			Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:
	I.	II.	
C =	66,560	66,382 %	C = 66,67 %
H =	3,682	3,753 %	H = 3,70 %.

Nach diesen Resultaten stimmte also dieser Körper in seiner prozentischen Zusammensetzung mit dem Senna-Emodin überein. Auch in seinen Reaktionen verhielt er sich genau wie Emodin.

Der Unterschied zwischen ihm und dem aus der Aetherfraktion gewonnenen Senna-Emodin besteht vornehmlich darin, dass das Senna-Emodin in Petroläther unlöslich ist, während das Senna-Isoemodin — so mag der Körper genannt werden — durch Ausschüttelung mittelst Petroläther gewonnen wurde, also in Petroläther leicht löslich ist.

b. Sennarhamnetin.

Der Acetonauszug wurde, nachdem er mit Petroläther erschöpft, war, zur Trockne eingedampft und dann in Kalilauge gelöst. Die

filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure gefällt und der rotbraune Niederschlag, der noch aus unreinem Isoemodin bestand, abfiltriert. Das Filtrat gab mit Aether ausgeschüttelt und mit Alkalien versetzt nicht die kirschrote Oxymethylanthrachinonreaktion mehr, sondern die orangegelbe Rhamnetinreaktion.[1])

Aweng sagt in seinen letzten Veröffentlichungen über die Frangularinde, wobei er auch kurz den Rhabarber und die Senna erwähnt, dass der Hauptbestandteil des Sennaglykosides ein mit dem Frangularhamnetin identischer Körper sei.

Wir erhielten von der reinen Substanz auf diesem Wege nicht sehr beträchtliche Mengen.

Um den Körper rein zu erhalten, wurde die vom Senna-Isoemodin abfiltrierte Flüssigkeit, die rein gelb gefärbt war, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether durch Destillation entfernt. Es resultierte in dem Kolben eine rotbraune Masse, die, wie die Reaktion ergab, immer noch Spuren von einem emodinartigen Körper enthielt. Diese braune schmierige Masse wurde dann wieder mit verdünnter Kalilauge aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fielen noch einige braune Flocken aus, die abfiltriert wurden.

Das Filtrat wurde neutralisiert auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht; die restierende salzige Masse wurde mit Aceton ausgezogen, der Acetonauszug verdunstet, und der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen.

Die alkoholische Lösung wurde mit Blutkohle einige Zeit gekocht, und das Filtrat zur Krystallisation gestellt.

Da dasselbe aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte, so wurde der Körper aus dem Filtrate mit Wasser abgeschieden. Er schied sich dabei in gelbbraunen Flocken ab, die nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen wurden. Dabei wurden nur sehr kleine Mengen eines gelbbraunen Sublimates erhalten, während der weit grösste Teil verkohlte.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich derselbe mit Orange-Farbe, die auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in hellgelb überging.

Die Lösung in Schwefelsäure fluorescierte nicht, verhielt sich also anders, wie das reine Rhamnetin.

Ein Schmelzpunkt konnte nicht genommen werden, da der Körper bei 260° noch nicht zu schmelzen anfing.

Das sog. Sennarhamnetin war leicht löslich in Aceton, schwer in Aether und Alkohol.

---

[1]) Die Reaktion mag „Rhamnetinreaktion" genannt werden, obwohl noch manche andere Körper dieselbe geben.

Es mag für den Körper vorläufig der von Aweng vorgeschlagene Name Rhamnetin beibehalten werden. Da aber schon jetzt sicher ist, dass derselbe mit dem eigentlichen Rhamnetin nicht identisch ist, so soll er als Senna-Rhamnetin bezeichnet werden.

Der Körper wird besser aus dem wässrigen Perkolat erhalten (vergl. das erste Kapitel).

III. Unlöslicher Anteil.

Sennanigrin.

Der nach dem vollständigen Erschöpfen mit Aether, Aceton und Alkohol ungelöst gebliebene Teil des Anthraglucosennins gab auch an Chloroform, Toluol und andere Lösungsmittel nichts mehr ab, ein Beweis, dass alle Spaltungsprodukte der Oxymethylanthrachinongruppe entfernt waren. Der Körper löst sich mit roter Farbe in Kali- und Natronlauge, sowie in verdünntem Ammoniak, in Schwefelsäure und Phenol mit schwarzer Farbe.

Zur weiteren Reinigung wurde derselbe zunächst mit Wasser extrahiert, gab aber an dieses nichts mehr ab. Dann wurde derselbe in verdünntem Ammoniak gelöst, und die filtrierte Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dabei wurde ein voluminöser schwarzer Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzes Pulver darstellte. Da letzteres noch nicht ganz aschefrei war, wurde dasselbe noch einige Male in der gleichen Weise behandelt. Weil dieser schwarze Körper, der Sennanigrin genannt wurde, in seinem Aussehen und seinen Lösungsverhältnissen dem von Tschirch und Pedersen dargestellten Alonigrin sich ähnlich verhielt, so wurde versucht, denselben auch durch Ueberführung in Chrysaminsäure weiter zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in kochende Salpetersäure eingetragen und damit zwölf Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich orangerote Nadeln aus. Dieselben wurden mit wenig Salpetersäure wieder in Lösung gebracht, und dann die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Dabei entstand ein orangegelber, voluminöser Niederschlag. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr gelb, sondern rot gefärbt war.

Zur Charakterisierung wurde zunächst ein Kaliumsalz dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Chrysaminsäure in heissem Wasser suspendiert und dann eine heisse Lösung von Kaliumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Dabei schied sich das Kaliumsalz als voluminöser braunroter Niederschlag ab. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser krystallisierte das Salz in feinen Nadeln aus.

Das Kaliumsalz wurde mit Salpetersäure zerlegt, und der so gewonnene Körper aus Eisessig umkrystallisiert. Durch folgende Reaktionen dürfte erwiesen sein, dass der auf die eben beschriebene Weise dargestellte Körper Chrysaminsäure ist.

Kleine Mengen gaben auf Zusatz von Schwefelammonium eine blauschwarze Lösung von Tetramidochrysazin. Beim Kochen mit Ammoniak wurde die Lösung unter Bildung von Chrysamidsäure purpurrot.

Damit dürfte also erwiesen sein, dass das Sennanigrin den Anthrachinonkern enthält.

Das aschefreie und bei 150° getrocknete Sennanigrin wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und gab folgende Resultate:

1.	0,1710 Substanz	= 0,3784 CO_2	und	0,0775 H_2O.
2.	0,1756 „	= 0,3900 „	„	0,0786 „
3.	0,2100 „	= 0,4661 „	„	0,0941 „

in Prozenten:

1.	C = 60,35 %	H = 5,03
2.	C = 60,579 %	H = 4,973
3.	C = 60,532 %	H = 4,979.

Diese Analysen tragen jedoch nur den Charakter einer vorläufigen Orientierung. Bei einer Untersuchung der Substanz auf Stickstoff zeigte sich nämlich, dass dieselbe beträchtliche Mengen davon enthielt. Dieselben stammen offenbar von Eiweissubstanzen her, die bei der Extraktion der Droge mit Ammoniak mit in Lösung gegangen und durch Salzsäure ebenfalls ausgefällt worden waren.

Auf eine weitere Reinigung des Körpers wurde verzichtet, derselbe vielmehr direkt der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge unterworfen, um die Spaltungsprodukte zu erhalten, die nach der eben erwähnten positiv ausgefallenen Chrysaminsäureprobe ebenfalls zu den Oxymethylanthrachinonen gehören mussten.

Zu diesem Zwecke wurden 50 g Sennanigrin mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Dann wurde die alkoholische Kalilauge abfiltriert und dieselbe Menge Nigrin wieder mit neuer alkoholischer Kalilauge gekocht, letztere färbte sich wieder rot, gab nach dem Ansäuern an Aether neue Mengen ab, während von dem Nigrin fast nichts in Lösung ging.

Dieselbe Menge Nigrin wurde zehnmal mit neuen Mengen alkoholischer Kalilauge gekocht, und färbte sich letztere dabei immer noch rosa und gab nach dem Ansäuern etwas an Aether ab.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden dann nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun mit Sodalösung ausgeschüttelt, wobei sich letztere tiefrot färbte,

während der Aether, nachdem er nichts mehr an die Sodalösung abgab, gelb gefärbt blieb. Die Sodalösung wurde mit Salzsäure gefällt, wobei rotbraune Flocken ausfielen. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen getrocknet, mit Blutkohle gemischt und mit Toluol gekocht. Aus dem Filtrate schieden sich rotgelbe Nadeln ab, die nach dem öfteren Umkrystallisieren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt (derselbe lag bei 223°) und ihre Reaktionen als Senna-Emodin indentifiziert werden konnten.

Die Analyse des aus dem Senna-Nigrin durch alkoholische Kalilauge abgespaltenen Senna-Emodins ergab folgendes Resultat:

0,1726 Substanz ergaben 0,4203 CO_2 und

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:
C = 66,41 %	C = 66,67
H = 3,76 %	H = 3,70.

Von der ätherischen Lösung, die an Soda nichts mehr abgab, aber noch stark gelb gefärbt war, wurde der Aether abdestilliert und der gelbbraune Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die durch ihr Verhalten gegen Chlorkalklösung, und Baryumhydrat als Chrysophansäure indentifiziert werden konnten.

Auch der Schmelzpunkt des mehrmals umkrystallisierten und getrockneten Körpers stimmte mit dem der Senna-Chrysophansäure überein. (Er lag nämlich bei 172°).

Zur einer Analyse reichte die vorhandene Menge leider nicht aus.

Somit ist also erwiesen, dass aus dem Senna-Nigrin, welches an Alkohol, Aether, Toluol, Benzol und Chloroform nichts mehr abgab, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, sowohl Senna-Emodin, als auch Senna-Chrysophansäure abgespalten werden kann.[1])

Behandlung der Folia Sennae nach dem Verfahren von Aweng.

Um einen Versuch zu machen, ob die Ausbeuten an Spaltungsprodukten mit dem Ammoniakverfahren oder nach einer anderen Methode grösser seien, wurde ein Versuch mit dem ursprünglich von Aweng bei der Frangularinde eingeschlagenem Wege gemacht. (Neuer-

[1]) Die Nigrine sind offenbar in der Pflanze nicht vorgebildet, sondern entstehen erst in der Operation, besonders beim Extrahieren der Drogen mit Alkalien, weshalb ich auch neuerdings die Methode, die Drogen mit NH_3 zu extrahieren und den Auszug mit HCl zu fällen, die zur Darstellung der Anthraglukokörper auch bei der Senna benutzt wurde, wieder verlassen habe — so bequem sie auch ist, da sie für die weitere Arbeit ein handliches Ausgangsmaterial schafft. Die Nigrine dürften mit Aweng's unlöslichen sekundären Glykosiden verwandt sein. Tschirch.

dings schlägt Aweng den Weg ein, die Droge direkt mit den einzelnen Extraktionsmitteln im Soxhlet zu extrahieren.) Die Sennesblätter wurden im Perkolator mit verdünntem 60%igem Alkohol solange extrahiert, als der Spiritus noch gefärbt ablief. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser wieder aufgenommen. Danach sollen sich nach Aweng die primären Glykoside im Wasser lösen, während die sekundären sich als feines braunes Pulver abscheiden.

Zur Isolierung der Spaltungsprodukte, die in den wasserlöslichen primären Glykosiden enthalten sind, wurde das Filtrat zur Extraktdicke eingedampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Die abgeschiedene Masse wurde über Schwefelsäure getrocknet und bildete eine braune, extraktartige, sehr hygroskopische Masse.

Bei hundert Grad getrocknet und gepulvert büsste sie ihre Hygroskopizität ein, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser, löste sich aber wieder in angesäuertem Wasser.

Zur Gewinnung der Spaltungsprodukte wurde das Pulver mit verdünnter Salzsäure der Hydrolyse unterworfen. Dabei schieden sich die Spaltungsprodukte als braunes Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltriert, getrocknet und dann der fraktionierten Extraktion im Soxhlet unterworfen.

Zunächst wurde auch hier mit Aether extrahiert. Dabei wurde eine rotbraune Lösung erhalten, welche mit Sodalösung ausgeschüttelt wurde. Letztere färbte sich hierbei tief rot durch Aufnahme des Emodins, während die Chrysophansäure im Aether gelöst blieb. Das Emodin wurde dann durch Fällen der Sodalösung mit Salzsäure gewonnen, mit Toluol und Blutkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers die Chrysophansäure, die aus Alkohol umkrystallisiert und so rein erhalten wurde.

Die beiden so erhaltenen Spaltungsprodukte stimmten genau in ihren Reaktionen und auch in ihren Schmelzpunkten mit denjenigen, die wir bei dem Ammoniakverfahren erhalten hatten, überein. Senna-Emodin schmolz bei 224°, Senna-Chrysophansäure bei 172°.

Nachdem die sogenannten primären Glykoside mit Aether erschöpft waren, wurde als zweites Extraktionsmittel auch hier Aceton angewandt. Hierbei ging ziemlich viel von der Substanz in Lösung. Der Acetonauszug wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge aufgenommen, und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dabei fiel das Senna-Isoemodin aus, während

das Sennarhamnetin in Lösung blieb. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens konnte das Isoemodin vollkommen von dem Sennarhamnetin befreit werden. Aber auch bei dem Verfahren nach Aweng konnten nur sehr geringe Mengen von dem Sennarhamnetin erhalten werden.

Wenn man einen Vergleich zwischen dem bei dieser Arbeit angewandten Ammoniakverfahren und dem eben beschriebenen, nämlich die Droge mit 60%igem Alkohol zu erschöpfen, ziehen will, besonders in Bezug auf eine Ausbeute in Spaltungsprodukten, so muss man dem letzteren nach den gemachten Erfahrungen den Vorzug geben. Obgleich die Ausbeuten in Spaltungsprodukten bei beiden Verfahren gering waren, so wurden doch bei der Alkoholextraktion nicht solche Mengen von Nigrinen gebildet, wie dies bei dem Ammoniakverfahren der Fall ist, so dass die Zersetzung eine geringere war, denn die Nigrine dürften wohl, wie bereits oben erwähnt, als sekundäre Umsetzungsprodukte betrachtet werden.

Darstellung der Cathartinsäure nach dem Verfahren von Gensz.

In einem Perkolator wurden die Sennesblätter, die zur Darstellung verwendet werden sollten, mit Wasser extrahiert, bis das ablaufende Wasser nicht mehr gefärbt war.

Das Perkolat wurde im Vakuum bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur dünnen Sirupdicke eingedampft.

Die eingedampfte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol versetzt und die Mischung unter Umschütteln einige Tage stehen gelassen. Es bildete sich am Boden des Gefässes ein schwarzer, körnig krystallinischer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Der Niederschlag löste sich nur teilweise in Wasser und gab das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, nur eine schwache Oxymethylanthrachinonreaktion, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löste sich zwar mehr von dem Niederschlag, aber das Filtrat, mit Aether ausgeschüttelt, gab gar nicht mehr die Oxymethylanthrachinonreaktion.

Um das Wirksame des Niederschlages, den Gensz nicht weiter verarbeitet hat, noch zu erhalten, wurde derselbe mit Wasser ausgekocht und das Filtrat abermals mit absolutem Alkohol versetzt.

Es entstand nach 24 Stunden ein dunkelbrauner Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit war braun gefärbt. Die vereinigten Filtrate wurden nun mit neutralem essigsaurem Blei versetzt und zwar bis zum Ausbleiben eines Niederschlages.

Der Niederschlag, der rotgelb aussah, wurde solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht gefärbt war. Dann wurde der Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe soweit wie

möglich von Feuchtigkeit befreit. Halbtrocken wurde derselbe mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde dann durch Einleiten von atmosphärischer Luft verdrängt und dann die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dann wurde das Schwefelblei abfiltriert und (eine halbe Stunde lang) wiederholt mit starkem Alkohol von 96% erwärmt. Die vereinigten Filtrate wurden mit Aether bis zum Ausbleiben eines Niederschlages versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich der Niederschlag, der gelbbraun aussah, an den Wandungen des Gefässes festgesetzt, und wurde mit Aether auf ein Filter gespült und dann in 30%igem Alkohol gelöst, filtriert und das Filtrat in einer flachen Glasschale bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zum Trocknen gestellt. Es resultierte ein braunes Präparat, das auf dem Bruche glänzend war und sich zu Pulver zerreiben liess.

Diese so dargestellte Cathartinsäure war vollkommen löslich in heissem Wasser, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Toluol, Benzol und Aether. Die wässerige Lösung reagierte schwach sauer. Fehling'sche Lösung wurde von ihr reduziert. Die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, gab nur eine schwache Oxymethylanthrachinonreaktion, ein Beweis, dass diese Substanz nur einen kleinen Teil von freiem Oxymethylanthrachinonen enthielt. Auch war die Ausbeute eine sehr unbedeutende, was nach gemachten Beobachtungen auch zum Teil daran lag, dass beim Auswaschen des Bleiniederschlages ein grosser Teil der freien Oxymethylanthrachinone sich löste, was schon dadurch erwiesen ist, dass das beim Auswaschen des Niederschlages ablaufende Wasser noch eine starke Oxymethylanthrachinonreaktion gab.

Die Cathartinsäure scheint zu den Aweng'schen primären wasserlöslichen Glykosiden in Beziehung zu stehen, wie ihre Löslichkeit in Wasser und ihre reduzierenden Eigenschaften zeigen. Ein reiner Körper ist sie keinesfalls.

Carthartinsäure Merck.

Um einmal einen Vergleich zwischen der nach Gensz dargestellten Cathartinsäure und der von Merck in seinem Katalog aufgeführten „Acidum cathartinicum“ zu ziehen, wurden von dem letzteren Präparate 100 g in Arbeit genommen, um sie auf ihren Gehalt an freien Oxymethylanthrachinonen zu prüfen.

Nach Merck (Jahresbericht von 1891) besteht dieselbe aus einer Verbindung des sauren Glykosides der Sennesblätter mit Kalk und Magnesia. Merck sagt weiter in dem Jahresbericht, dass die reine Cathartinsäure eine äusserst leicht zersetzliche Substanz sei, und dass

alle von ihm angestellten Versuche zur Reindarstellung derselben bis jetzt ohne Erfolg geblieben seien.

Das Merck'sche Präparat, so wie es vorlag, stellte eine braune hygroskopische Masse dar. Dieselbe war vollkommen in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Toluol. In reinem Alkohol war sie nur wenig löslich und setzte sich als schwarze Schmiere an den Wandungen des Gefässes fest. Um dieselbe auf ihre Bestandteile zu untersuchen, wurde sie in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Dabei färbte sich der Aether nur schwach gelb und hinterliess beim Abdestillieren fast nichts. Der Rückstand in Alkohol gelöst, gab auch nur eine ganz unbedeutende Oxymethylanthrachinonreaktion, ein Beweis, dass in der Merck'schen Cathartinsäure keine oder nur Spuren von freien Oxymethylanthrachinonen speziell Emodin vorhanden sein konnten.

Die Ausschüttelungen mit Aether konnten nicht fortgesetzt werden, da der Aether mit der wässerigen Auflösung eine vollständige Gallerte bildete, die sich nicht mehr trennen liess, selbst auf Zusatz von Alkohol nicht.

Auch durch Kochen des Präparates mit verdünnter Schwefelsäure konnte ich kein besseres Resultat erzielen.

Wurde dagegen die Merck'sche Cathartinsäure mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht, so färbte sich letztere stark rot und gab nach dem Ansäuren mit verdünnter Salzsäure reichliche Mengen eines gelben Körpers an Aether ab. Selbst nach häufigem Auskochen derselben Substanz, färbte sich die alkoholische Kalilauge noch intensiv rot, ein Beweis, dass immer neue Mengen durch die Kalilauge abgespalten wurden. Die vereinigten Auszüge wurden dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde dann mit Sodalösung ausgeschüttelt, wobei sich letztere tief rot färbte und nach dem Ausfällen mit Salzsäure einen rotbraunen Niederschlag gab, der nach dem Reinigen mit Kohle und Toluol und dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch seine Reaktionen und seinen Schmelzpunkt, als Senna-Emodin identifiziert werden konnte. Der Aether blieb gelb gefärbt und hinterliess nach dem Verdunsten einen gelben Körper, der nach dem Auflösen in Alkohol, durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, Barythydrat und Chlorkalklösung als Chrysophansäure identifiziert werden konnte.

Leider reichten die Mengen nicht aus, um eine Verbrennung machen zu können, doch wurden die Schmelzpunkte von beiden Körpern betimmt und erwiesen sich mit den Schmelzpunkten von Senna-Emodin und Senna-Chrysophansäure übereinstimmend, nämlich für Emodin bei 224°, für Chrysophansäure bei 172°.

Versuche einer Wertbestimmung.

Um eine ungefähre quantitative Wertbestimmung der Senna, besonders in Bezug auf ihren Gehalt an Körpern, die die Oxymethylanthrachinonreaktion geben, auszuführen, wurde in folgender Weise verfahren.

0,5 g der fein geschnittenen Droge wurden fünf Minuten lang mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge gekocht, die Lösung dann abfiltriert, und dieselbe Droge nochmals mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge 5 Minuten lang gekocht. Das zweite Mal färbte sich die Flüssigkeit nur noch schwach und konnte die Droge daher als erschöpft angesehen werden. Die vereinigten Filtrate wurden mit 20 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert und zweimal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Dabei gab der Aether der zweiten Ausschüttelung nur noch eine schwache Oxymethylanthrachinonreaktion, so dass also alle Körper dieser Gruppe bei einer zweimaligen Ausschüttelung von dem Aether aufgenommen wurden. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden nun zweimal mit je 100 ccm verdünnten Ammoniaks ausgeschüttelt, wobei das Ammoniak alle Oxymethylanthrachinone aufnahm.

Diese ammoniakalische Lösung wurde nun in einem Messkolben bis genau auf 500 ccm aufgefüllt.

In der gleichen Weise wurden je 0,5 g

Fol. Sennae Alexandrinae,
" " Tinnevelli,
" " von Mecca,
" " Tripolitanae,
" " obovatae (Batka),
Folliculi Sennae,
Cortex Frangulae,
Cascara Sagrada,
Rhiz. Rhei,
Aloe lucida

behandelt.

Die Normallösungen dieser genannten Drogen wurden nun spektralanalytisch untersucht, und dabei mit einer Normal-Aloe-Emodinlösung 0,01 g zu 500 verglichen. Die Zugrundelegung einer Aloe-Emodinlösung erscheint berechtigt, da das Sennaemodin dem Aloe-Emodin gleicht. Die Untersuchungen wurden mit dem von Tschirch (im Archiv der Pharmazie 1884, 22. Band, S. 129) beschriebenen und abgebildeten Apparat vorgenommen und ergaben folgendes Resultat:

Das Spektralbild der Normal-Emodinlösung 0,01 : 500,0 (d. h. 1 : 50000) bei 32 mm Schichtendicke ist folgendes:

Bei wenig geöffnetem Spalt liegt ein breites, dunkles, undeutlich begrenztes Band ungefähr zwischen $\lambda = 0{,}490\ \mu$ und $0{,}570\ \mu$.

Dieses Spektralbild entspricht also der Abbildung auf Tafel II, Fig. 5, zweiter Abschnitt, der in den Berichten der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft erschienenen Arbeit von Tschirch über die „Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel".

Dieses Spektralbild wurde zu Grunde gelegt und die zu vergleichenden Lösungen auf Schichtendicken gebracht, die das gleiche Spektralbild lieferten. Dieses Verfahren ist nur möglich durchzuführen mit einem Apparate, der sehr grosse und verschieden dicke Schichten nacheinander und nebeneinander zu beobachten erlaubt. Diesen Anforderungen entspricht von den Spektralapparaten nur der oben erwähnte, im Archiv 1884, Seite 129, abgebildete Apparat.

Das Spektralbild, das bei 32 mm Schichtendicke bei der Normalemodinlösung sich zeigte, erschien

bei der Senna Alexandrina	bei	64	mm	Schichtendicke,
„ „ „ Tinnevelli	„	88	„	„
„ „ „ Tripolitana	„	75	„	„
„ „ „ Mecca	„	66	„	„
„ „ „ obovata Batka	„	91	„	„
„ „ „ a resina liberata	„	101	„	„
„ Folliculi Sennae	„	58	„	„
„ Cortex Frangulae	„	25	„	„
„ Cascara Sagrada	„	105	„	„
„ Rhiz. Rhei	„	44	„	„
„ Aloe lucida	„	86	„	„

Vergleichen wir diese Schichtendicken mit der Normallösung, so sind wir im stande, den Prozentgehalt an freien und durch Hydrolyse abspaltbaren Oxymethylanthrachinonen zu berechnen.

Und zwar beträgt der Gesamtgehalt an Oxymethylantrachinonen bei

Senna Alexandrina	1,00 %.
„ Tinnevelli	0,80 „
„ Tripolitana	0,86 „
„ Mecca	0,97 „
„ obovata Batka	0,70 „
„ a resina liberata	0,64 „
Folliculi Sennae	1,15 „
Cortex Frangulae	2,60 „
Cascara Sagrada	0,61 „
Rhiz. Rhei	1,50 „
Aloe lucida	0,80 „

Am meisten enthalten demnach Frangula und Rhabarber, von den Sennadrogen die Früchte, ein Resultat, das den Angaben der meisten Lehrbücher direkt widerspricht, denn meistens werden die

Früchte von Senna für am wenigsten wirksam gehalten. Sie sind daher in den meisten Pharmakopöen nicht mehr aufgeführt.

Von den Sennablättern enthalten die Alexandriner und Tripolitaner am meisten, während die offizinelle Tinnevelli-Senna am unteren Ende steht.

Am schlechtesten sind die Sennablätter, die vom Harz befreit sind, ein Beweis, dass bei der Entharzung ein Teil der Oxymethylanthrachinone entfernt wird.

Diese Bestimmungen tragen jedoch nur einen vorläufigen Charakter. Sie dürften weniger den absoluten Gehalt ausdrücken, wie uns eine Vorstellung über die relativen Mengenverhältnisse und die Beziehungen der einzelnen Drogen zu einander in Bezug auf ihren Gehalt an Oxymethylanthrachinonen verschaffen. Sie sind um so mehr provisorisch, da in den Drogen neben Emodinen z. T. anderer Art auch noch mannigfache andere Oxymethylanthrachinonderivate vorkommen. Wohl aber erlauben sie uns einen Schluss auf den relativen Wert der einzelnen Sennadrogen. Sie legen die Frage nahe, ob es wirklich gut gethan war, die bessere Alexandrinersorte durch die geringere von Tinnevelli in der Pharmakopöe zu ersetzen und regen zu erneuten Versuchen mit den Früchten der Senna an.

Eine ausführliche Arbeit über den Gegenstand, in der auch die Litteratur eingehend besprochen wird, erscheint gesondert im Druck.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Königl. Akademie Münster i. W.

Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (IV).

Ueber die Bildungsweise des Bleiperoxyds.

Von Georg Kassner.

(Eingegangen den 26. VI. 1900.)

Nachdem ich in meiner letzten Abhandlung[1]) über den vorliegenden Gegenstand gezeigt hatte, dass durch Erhitzen von Calciummetaplumbat im Strome reiner, kohlensäurefreier Luft eine eigentümliche Verbindung entsteht, welche in Berührung mit Wasser Sauerstoff abspaltet, war es mein Bestreben, diesen Körper, den ich für das

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 237, S. 409.

wahre Bleiperoxyd in der von mir gegebenen Definition[1]) halte, in konzentrierterer Form zu gewinnen, als es bis dahin möglich war.

Um das Präparat in bequemerer Weise darzustellen, dachte ich zunächst daran, das krystallisierte wasserhaltige Calciumorthoplumbat $Ca_2PbO_4 \cdot 4H_2O$ direkt als Ausgangsmaterial statt des Metaplumbats $CaPbO_3 \cdot 4H_2O$ zu verwenden. Ich hatte ja schon früher[2]) festgestellt, dass durch blosses Erhitzen desselben Calciumhydrat abgespalten und Metaplumbat gebildet wird. Es konnte also auch erwartet werden, dass das im Gemisch mit $Ca(OH)_2$ erhaltene Metapumbat derselben Einwirkung unterliegen würde, wie das nach der Methode von Grützner und Höhnel[3]) dargestellte, vom Kalküberschuss durch langes Waschen befreite, relativ reine Metaplumbat.

Hierin hatte ich mich nicht getäuscht. Es gelang in der That, durch Erhitzen von $Ca_2PbO_4 \cdot 4H_2O$ in reiner Luft bis 260° C. Präparate zu erhalten, welche mit Wasser ebenso Sauerstoff entwickelten wie die früher aus blossem Metaplumbat erhaltenen. Die Leichtigkeit der Bildung desselben in Verbindung mit der niedrigen, für die Entstehung des Sauerstoff abgebenden Körpers erforderlichen Temperatur und die Vermutung einer unausgesetzten Regenerierbarkeit veranlasste mich eine Zeit lang, in ernste Erwägung zu ziehen, ob es nicht möglich sei, die Peroxyd-Reaktion zu einer Darstellung von Sauerstoff im Grossen zu benutzen, wobei ich immer noch der Ansicht war, dass der disponible Peroxyd-Sauerstoff wenigstens zur Hälfte aus der über das Plumbat geleiteten Luft stammte.

Indessen wurde eine derartige Anschauung und Spekulation in der Folge gründlich durch weitere Beobachtungen und Auffindung neuer Thatsachen widerlegt.

Ich erhielt allerdings beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Orthoplumbat im Glasrohr unter Luftzutritt ein Präparat, welches mit Wasserdampf behandelt, bei zwei verschiedenen Temperaturen rasch Sauerstoff abspaltete, nämlich sowohl beim Herabgehen der Temperatur bis zu dem Punkt, wo das Wasser eben tropfbar flüssig wurde und von dem porösen Material aufgesogen werden konnte, wie auch beim Erhitzen im Dampfstrome bis ca. 350° C.

Ersterer Punkt zeigt offenbar die von mir bereits beschriebene Zerlegung infolge Wechselwirkung zwischen Dioxyd- und Peroxyd-Sauerstoff, der zweite die blosse direkte Abtretung des Peroxyd-Sauerstoffs an infolge zu hoher Temperatur.

---

[1]) l. c. S. 425.

[2]) Archiv d. Pharm. Bd. 233, S. 503.

[3]) Archiv d. Pharm. Bd. 233, S. 514.

Zwischen beiden Temperaturgrenzen gelang es nicht, merkliche Sauerstoffmengen zu extrahieren.

Wie ich schon in der letzten Arbeit[1]) angedeutet hatte, gedachte ich die Ausbeute an Perplumbat durch Anwendung von reinem Sauerstoff an Stelle blosser Luft zu erhöhen, da ja anzunehmen war, dass durch Erhöhung des Partialdrucks des Sauerstoffs auch dessen Oxydationswirkung vergrössert werden würde und somit gehaltreichere Präparate resultierten.

Allein die Resultate zahlreicher in dieser Richtung unternommener Versuche zeigten keine entsprechende und regelmässige Vermehrung des Peroxydgehaltes.

Diese wider alles Erwarten ausgebliebene Ausbeute-Erhöhung bei Anwendung von reinem Sauerstoff führte mich auf die Vermutung, es könne die Peroxydbildung weniger auf einer Oxydation von aussen als auf einer Umlagerung des Plumbats beruhen. In diesem Falle musste das Perplumbat auch in sauerstofffreier Atmosphäre entstehen können.

Die zur Aufklärung dieses Punktes unternommenen Versuche zeigten in der That, dass auch das unter Ausschluss von Sauerstoff, d. h. in reinem Stickstoff erhitzte Plumbat beim Eintragen in Wasser wirksam war und in Berührung damit Sauerstoff entwickelte. Dann ging ich noch einen Schritt weiter und schloss, dass auch im luftleeren Raume eine Umlagerung stattfinden müsse, wenn letztere überhaupt die Ursache der Peroxydbildung sei.

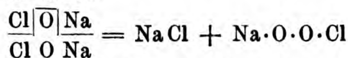
Auch hierin hatte ich mich nicht getäuscht. Selbst nach Erhitzen des Plumbats im (nahezu) luftleeren Raume auf die erforderliche Temperatur trat mit den so erhaltenen Präparaten die beschriebene Einwirkung auf Wasser ein.

Man wird daher nicht umhin können, die beim Befeuchten mit Wasser eintretende Sauerstoff-Entwicklung der unter bestimmten Umständen erhitzten wasserhaltigen Plumbate auf eine im Molekül derselben stattgefundene Umlagerung zu Peroxyd zurückzuführen, eine Reaktion, welche in der anorganischen Chemie meines Wissens noch kaum beobachtet sein dürfte. Der Grad der Umlagerung, bezw. der Peroxyd-Bildung wurde in allen Fällen durch Auffangen des aus den Präparaten mit Wasser entwickelten Sauerstoffs und Messen desselben im Eudiometer-Rohr ermittelt.

Die Umlagerungs-Reaktion kommt vielleicht in der Weise zu stande, dass ein Teil des in dem Dioxyd enthaltenen Sauerstoffs zu einer Sauerstoffkette —O—O— zusammentritt, wie sie in den Per-

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. 237, S. 422.

oxyden vorhanden ist. Man könnte dabei an eine Art innerer Oxydation denken, für welche auch in einer interessanten neueren Arbeit von Adolf Baeyer und Victor Villiger[1]) Beispiele in folgenden Gleichungen erbracht werden, um dort die Beziehungen zwischen Caro'schem Reagens, Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd einerseits und ihrem Verhalten als Oxydationsmittel, sowie ihrem Zerfall unter Sauerstoffentwicklung andererseits an einfachen Formeln anschaulich zu machen. Diese für unsern Fall verwendbaren Formeln sind:

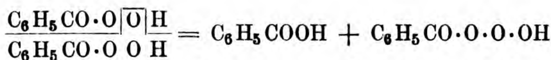


$$\frac{Cl|O|Na}{Cl\ O\ Na} = NaCl + Na\cdot O\cdot O\cdot Cl$$



$$NaOOCl = NaCl + O_2$$

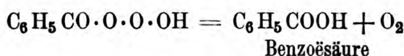
und ferner



$$\frac{C_6H_5CO\cdot O|O|H}{C_6H_5CO\cdot O\ O\ H} = C_6H_5COOH + C_6H_5CO\cdot O\cdot O\cdot OH$$

Benzoylwasserstoffsuperoxyd Benzoylwasserstofftrioxyd

und



$$C_6H_5CO\cdot O\cdot O\cdot OH = C_6H_5COOH + O_2$$

Benzoësäure

Nimmt man einen derartigen Uebergang von Dioxydsauerstoff der Plumbate in Peroxydsauerstoff an, so musste, dem Chlornatrium und der Benzoësäure in obigen Gleichungen entsprechend, in dem Erhitzungsprodukt der Plumbate stets Bleioxyd zu finden sein.

Dies ist nun allerdings und zwar in erheblichem Grade der Fall, wie schon meine Ausführungen in Band 237 S. 422 erkennen lassen, wo sein Gehalt in der Mehrzahl der untersuchten Präparate grösser war als dem aus dem Perplumbat entwickelten Sauerstoff entsprach.

Somit unterstützt auch dieser Befund die oben ausgesprochene Ansicht über die Entstehung des Bleiperoxyds bezw. der Perplumbate infolge einer Umlagerung im Molekul bezw. einer inneren Oxydation, von welcher noch weiter unten die Rede sein wird.

Experimenteller Teil.

a) Versuche bei Zutritt von Sauerstoff.

Versuch 1. Frisch dargestelltes krystallisiertes lufttrockenes Calciumorthoplumbat ($Ca_2PbO_4 \cdot 4\,H_2O$), welches auch in allen folgenden Versuchen als Ausgangsmaterial zur Anwendung kam, wurde im Strome feuchter kohlensäurefreier Luft auf 260 bis 280° C. zwei Stunden lang erhitzt.

1 g des erhaltenen Präparats lieferte 1,13 ccm Sauerstoff.

Die Ermittelung des leicht abspaltbaren Sauerstoffs erfolgte in diesem und allen folgenden Versuchen abweichend von der in Band 237 beschriebenen Methode nicht durch Bestimmung des Gewichtsverlustes im modifizierten

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 33, S. 1569—1585.

Geissler'schen Apparat, sondern auf volumetrischem Wege, da diese letztere Methode offenbar zuverlässigere und vergleichbarere Resultate giebt.

Zu diesem Zwecke brachte ich die abgewogenen Proben Substanz in kleine, dünnwandige, aus Reagenzrohren geblasene Glasbirnen. Dieselben wurden nach dem Einfüllen der Substanz in eine Kapillare ausgezogen und vor dem Zuschmelzen der letzteren mit Alkohol gefüllt, um durch denselben alle Luft zu verdrängen. Alkohol ist nämlich, wie ich in einem blinden Versuch ermittelt hatte, ganz ohne Einfluss auf das peroxydhaltige Plumbat. Die Eudiometerröhre, in welche später die mit Substanz gefüllte Glasbirne geschoben und dort mit Hilfe eines gleichzeitig beigegebenen dicken Glasstabes unter Schütteln zertrümmert wurde, war vorher zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt, das mit reinem Sauerstoffgas gesättigt worden war.

Durch Hinzubringen der Glasbirne und des Glasstabes floss der Ueberschuss des Wassers aus der mit der Oeffnung nach oben gehaltenen Eudiometerröhre ab, worauf rasch ein mit Wasser vollgesogener Wattebausch unter Vermeidung jeglicher Luftblase aufgelegt und mit dem Daumen als lockerer Verschluss eingedrückt wurde.

Jetzt wurde das Rohr lebhaft geschüttelt, die Glasbirne zerplatzte, Wasser trat zu der Substanz und die Sauerstoffentwickelung begann. Das Rohr wurde alsdann umgekehrt und senkrecht mit der unteren Oeffnung unter Wasser gestellt.

So blieb es unter zeitweiligem Umschütteln, wobei jedesmal die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen verschlossen worden war, 24—48 Stunden stehen. Schon nach 24 Stunden war meistens die Bildung von Sauerstoffbläschen zu Ende.

Der lockere Wattebausch diente bei diesen Versuchen als Substanzfilter, gestattete aber den Durchtritt von Wasser behufs Druckausgleich.

Die abgelesenen Kubikzentimeter Sauerstoff wurden unter Berücksichtigung von Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt und Luftdruck auf Normalvolumen berechnet.

Nach Abgabe des Sauerstoffs waren die Präparate, welche ursprünglich eine braunrote Farbe besassen, regelmässig olivgelb geworden; offenbar hatten sie bei der Einwirkung von Wasser solches auch in reichlichem Mafse chemisch in sich aufgenommen.

Versuch 2. Hier wurde das Ausgangsmaterial, um etwaigen Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft kennen zu lernen, zwei Stunden lang bei 260—280^0 C. im Strome vorher mit H_2SO_4 sorgfältig von Feuchtigkeit befreiter, reiner Luft erhitzt.

2 g Substanz gaben 2,7 ccm O.

Ein besonderer Einfluss der von aller Feuchtigkeit befreiten Luft ist hiernach kaum zu konstatieren, der auch insofern nicht von Bedeutung sein dürfte, als das Präparat ja selbst beständig während des Erhitzens Wasser abspaltet und alles vorherige Lufttrocknen illusorisch macht.

Versuch 3. Ein Teil des in Versuch 2 erzielten Produktes wurde noch vier Stunden lang bei 270—280^0 C. (im ganzen also 6 Stunden) im Strome trockener Luft gehalten.

3 g Substanz lieferten 3 ccm O, also relativ weniger als das Präparat in Versuch 2.

Zu langes Erhitzen scheint demnach wieder Sauerstoff fortzuführen, bezw. den labilen Superoxydzustand in einen stabileren umzuwandeln.

Versuch 4. Hier wurde das Plumbat im Strome reinen und trockenen Sauerstoffs 2½ Stunde lang zwischen 260—280 ° C. erhitzt.

1 g Substanz liefert 1,8 ccm O.

Versuch 5. Desgl. bei Temperaturen von 250—260 ° und zweistündiger Dauer des Erhitzens.

2 g S gaben 4,4 ccm O, bisher die beste Ausbeute!

Versuch 6. Desgl., Temperatur 240—250 ° C., Dauer des Erhitzens 6 Stunden.

2 g S gaben 3,6 ccm O.

Versuch 7. Desgl., Temperatur 235—245 ° C., Dauer des Erhitzens 7½ Stunden.

2 g S gaben 2,32 ccm O.

Versuch 8. Desgl., Temperatur 225—235 ° C., Dauer des Erhitzens 2 Stunden.

2 g S gaben 3,0 ccm O.

Es ist auch bei diesem Versuch auffallend, dass trotz niedriger Erhitzungstemperatur und kürzerer Dauer der Hitzewirkung eine höhere Ausbeute als im vorhergehenden Versuch erzielt wurde, was ebenfalls auf die unter Versuch 3 vermutungsweise angeführte Ursache zurückgeführt werden kann.

b. Versuche mit Ausschluss von Sauerstoff.

Versuch 1. Das krystallisierte Orthoplumbat wurde 3½ Stunde lang in einem Strome gewaschenen Stickstoffs bei Temperaturen von 242—255 ° C. erhitzt. Das Stickstoffgas war aus einer Mischung von NH_4Cl und KNO_2 bei Gegenwart von etwas $K_2Cr_2O_7$ dargestellt und der Reihe nach in Waschflaschen, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge, einer breiförmigen Mischung von $Fe(OH)_2$ und Kalilauge, und konzentrierter H_2SO_4, gereinigt worden. Während des Durchleitens des Stickstoffs wurden von demselben sowohl vor dem Passieren des Plumbats, als nach dem Durchgange durch die Substanz Proben genommen. Der Stickstoff enthielt vor dem Plumbat noch 1 Vol.-pCt. Sauerstoff und hinter demselben im Mittel von 3 Bestimmungen 1,1 %.

2 g Substanz lieferten 1,7 ccm O.

Versuch 2. Da im vorangegangenen Versuch der verwendete Stickstoff noch eine geringe Menge Sauerstoff enthielt, diese also trotz aller Vorsicht durch die angegebene Waschung nicht zu entfernen war, so wurde hinter die mit alkalischer Eisenoxydulmischung gefüllte Waschflasche noch ein Gefäss mit feuchten dünnen Phosphorstängelchen geschaltet.

Jetzt zeigte sich das Gas, dessen Proben über Quecksilber gesammelt wurden, gänzlich frei von Sauerstoff. Es wurde nun das Ausgangsmaterial ($Ca_2PbO_4 \cdot 4H_2O$) eine Stunde lang bei 245—255° C. einem langsamen Strome reinen Stickstoffs ausgesetzt. Gasproben, vor und hinter dem Präparat genommen und in Hempelscher Phosphorpipette untersucht, ergaben keinen nachweisbaren Gehalt an Sauerstoff.

2 g Substanz lieferten 2,4 ccm O.

Versuch 3. Desgl., Behandlung in reinem Stickstoff, Temperatur 245—255° C., Dauer des Erhitzens 1½ Stunde.

Sobald die Temperatur beim Beginn des Erhitzens auf 200° C. gekommen war, wurde fortwährend das über das Präparat geleitete Gas über Quecksilber gesammelt und in 5 hintereinander ohne Verlust aufgefangenen Proben zu je 100 ccm analysiert. Der durchgegangene Stickstoff enthielt auch hier keine mit Hempel's Bürette bestimmbare Menge Sauerstoff. Das Erkalten erfolgte ebenfalls im Stickstoffstrome.

2 g S lieferten 2,85 ccm O.

Versuch 4. Nachdem auch bei Ausschluss jeglichen Zutritts von Sauerstoff die Bildung von Peroxyd durch die Versuche 2 und 3 erwiesen war, hielt ich es für möglich, das Superoxyd bez. Perplumbat auch durch Erhitzen wasserhaltigen Plumbats im Vakuum zu erzeugen.

Es wurde das Ausgangsmaterial in ein im stumpfen Winkel gebogenes Reagensrohr eingeschmolzen, dessen abwärts geneigter Schenkel nach dem Einbringen der Substanz zur Kapillare ausgezogen war, worauf das Rohr mit Hilfe einer kräftigen Wasserstrahlluftpumpe soweit wie möglich luftleer gemacht und alsdann zugeschmolzen wurde. Der Apparat wurde derart in ein Heissluftbad gebracht, dass der abwärts gebogene leere Schenkel des Rohres zur Kühlung nach aussen in die freie Luft ragte, wodurch das während des Erhitzens aus der Substanz abgespaltene Wasser sich darin kondensieren konnte und somit ein besonderer Druck im Apparat vermieden war.

Der mit dem Präparat beschickte Schenkel wurde nun 5 Stunden lang einer Temperatur von 240—245° C. ausgesetzt.

2 g der so erhaltenen Substanz lieferten 1,87 ccm Sauerstoff.

Deutung der erhaltenen Versuchsresultate.

Die mit und ohne Anwendung von Sauerstoff erhaltenen Ziffern zeigen, dass die Bildung des Peroxyds beim Erhitzen der Plumbate nicht auf einem Oxydationsprozess durch elementaren Sauerstoff beruht. Denn wäre sie nur durch Einwirkung freien Sauerstoffs, wie ich anfänglich glaubte, hervorgerufen, analog der Bildung von Baryumsuperoxyd aus Baryumoxyd beim Glühen desselben bei Luftzutritt, dann hätte sie in den unter b) angeführten Versuchen völlig ausbleiben müssen, bei denen indifferenter Sauerstoff mit den Präparaten während des Erhitzens garnicht in Berührung kam.

Aber die dort unter 3 und 4 erhaltenen Präparate ergaben verhältnismässig reichliche Entwicklung von Sauerstoff, zeigen also da-

mit die vorangegangene Peroxydbildung an. Zwar bieten die Resultate bei Anwendung reinen Sauerstoffs, z. B. Versuch a) 5 mit 4,4 ccm O aus 2 g Substanz und a) 6 mit 3,6 ccm O einen nicht unerheblich höheren Gehalt von Superoxyd als z. B. der Versuch unter b) 4 mit nur 1,87 ccm. Aber da auch bei Anwendung von Sauerstoff bei der Herstellung der Präparate teilweise niedrige Zahlen erhalten wurden, kann der günstige Ausbeute-Befund unter a) 4 schliesslich die Deutung der Erscheinung nicht wesentlich ändern.

Ich möchte daher zur Erklärung des interessanten Umlagerungsfalles vorläufig folgende Meinung aussprechen.

Das wasserhaltige Plumbat erfährt in der Hitze (bei der angegebenen Temperatur um 250° C. herum) eine partielle Umlagerung bezw. eine innere Oxydation, welche einem Gleichgewichtszustande zustrebt. Ist dieser erreicht, so hört jede weitere Bildung von Bleiperoxyd bezw. Perplumbat auf, wie aus dem Umstande hervorgehen dürfte, dass trotz aller Bemühungen um höhere Ausbeute doch nur geringe Prozent-Gehalte an Perplumbat erhalten wurden.

Da aber das Bleiperoxyd ziemlich leicht, ganz sicher schon durch Temperaturen wenig über 300° C. wieder zerlegt wird, unter Bildung von Bleioxyd und Sauerstoff, so erscheint auch bereits bei dem Umlagerungsvorgange eine, wenn auch nur geringfügige und mit rohen Mitteln kaum nachweisbare Abspaltung von Sauerstoff möglich. Diese aber wird durch Erhöhung des Partialdrucks von freiem Sauerstoff in der Umgebung des Präparats aufgehalten und so dürften bei dieser Annahme die etwas besseren Zahlen, welche nach Ueberleiten von reinem Sauerstoff erhalten wurden, verständlich werden.

Des Ferneren geht aus dieser Erwägung und aus den Versuchen a) 2 und 3, wie auch sonst aus den Erfahrungen, die ich in letzter Zeit machte, hervor, dass übermässig langes Erhitzen keine Erhöhung des Peroxyd-Gehaltes bewirkt.

Aus meinen früheren [1]) Darlegungen könnte gefolgert werden, dass gerade recht langes Verweilen im Erhitzungs-Apparate für die Entstehung der neuen Bleiverbindung günstig sei. Nach dem eben Gesagten aber ist eine solche Auslegung nicht mehr zulässig.

Langes Erhitzen, namentlich bei Mangel an freiem Sauerstoff in der Umgebung begünstigt die Zersetzung des erst entstandenen Perplumbats. Es darf daher zweistündiges Erhitzen des Ausgangsmaterials $Ca_2PbO_4 \cdot 4H_2O$ oder $CaPbO_3 \cdot 4H_2O$ bei einer Temperatur von ca. 250° C. als hinreichend lange und vorläufig beste Behandlungsweise bei der Darstellung des Präparates gelten.

---

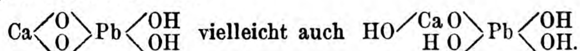
[1]) Arch. d. Pharm., Bd. 237, S. 422.

Nach allem über den Gegenstand Mitgeteilten wird also die Existenz des wahren Bleisuperoxyds bezw. der Perplumbate völlig aufrecht erhalten.

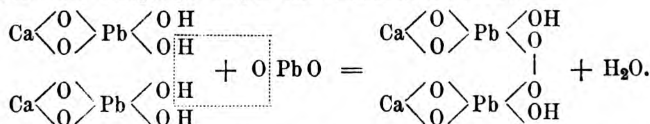
Aber die zuerst gehegte und ausgesprochene[1]) Hoffnung, diesen Körper in reinem Zustande zu erhalten, ist sehr gering geworden. Ob es je gelingen wird? Auf dem von mir bisher eingeschlagenen Wege jedenfalls nicht.

Für die Entstehung des neuen Körpers durch Umlagerung oder innere Oxydation ist der Wassergehalt des Ausgangsmaterials unerlässlich. Werden wasserfreie Plumbate in beschriebener Weise erhitzt, erhält man keinen Sauerstoff nach dem Eintragen in Wasser.

Dieser Umstand dürfte einen Fingerzeig für das Zustandekommen des Körpers geben. Man wird annehmen können, dass wenigstens ein Teil des im Metaplumbat enthaltenen Wassers in Gestalt von Hydroxylgruppen an das Bleiatom gelagert ist. Da das wasserhaltige Orthoplumbat, wie früher gezeigt, beim Erhitzen Metaplumbat und Calciumhydrat liefert, so kommt nur ersteres in Betracht. Man hätte demnach folgende Konstitution



Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dass der Wasserstoff zweier nebeneinanderliegender Hydroxylgruppen durch den bei der Reaktionstemperatur labilen Bleidioxyd-Sauerstoff zu Wasser oxydiert und damit eine Verkettung zweier Moleküle Plumbat zu Peroxyd herbeigeführt wird. Oder aber es findet im Moment der Wasserabspaltung Einschiebung eines Atoms Sauerstoff unter Bildung der Superoxydkette —O—O— statt, was schliesslich auf dasselbe herauskommt. Wegen der bekannten kräftigen Oxydationswirkung des braunen Bleidioxyds kann man in der Hitze das eine Atom Sauerstoff in demselben meines Erachtens als Sauerstoff in statu nascendi betrachten. Man könnte demnach dem Vorgange folgenden Ausdruck geben:



Durch weiteres Erhitzen dürfte dann weiter Anhydridbildung erfolgen und die in der früheren Mitteilung[2]) angegebene Ringschliessung (Kondensation) zu den Körpern $Ca_2Pb_2O_7$ oder $CaPb_2O_6$ oder dem Säureanhydrid Pb_2O_5 (Bleipentoxyd) vor sich gehen.

---

[1]) Arch. d. Pharm., Bd. 237, S. 422.

[2]) Arch. d. Pharm., Bd. 237, S. 418.

Es sei nämlich noch bemerkt, dass beim Erhitzen der wasserhaltigen Plumbate neben der Wasserabspaltung auch eine Dissoziation unter Kalkabscheidung zu konstatieren ist. Auf dieselbe deutet nämlich nicht blos die braune Farbe der aus farblosem Ortho- und Metaplumbat erhaltenen Erhitzungs-Rückstände hin, sondern auch die schon früher[1]) beobachtete Anwesenheit kaustischen Kalks (CaO) in denselben.

Infolge derartiger Dissoziation stehen nun auch Bleidioxyd oder demselben in der Wirkung sehr nahestehende Körper für den eben betrachteten Oxydationsvorgang in reichlichem Maſse zur Verfügung.

Doch verläuft derselbe nach meinen bisherigen Versuchen nicht quantitativ, also nicht unter Verbrauch (Reduktion) von einem Drittel des im Plumbat enthaltenen Dioxyds, sondern bis zu einer bescheidenen Grenze, was ich mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts in Verbindung bringe.

Ich fasse die Resultate vorstehender Arbeit in folgende Sätze zusammen:

1. Die vor einiger Zeit[2]) von mir aus Calciummetaplumbat erhaltene bezw. in dessen Erhitzungsprodukten in geringer Menge nachgewiesene höhere Oxydationsstufe des Bleies, deren Kalksalze als Perplumbate bezeichnet wurden, entsteht auch aus krystallwasserhaltigem Calciumorthoplumbat ($Ca_2PbO_4 \cdot 4H_2O$).

2. Die Bildung dieser höheren Oxydationsstufe mit dem Charakter eines wahren Superoxyds ist im wesentlichen kein auf Einwirkung freien Sauerstoffs in der Umgebung zurückzuführender Oxydations-Vorgang. Die Entstehung des Körpers ist lediglich durch eine Umlagerung bezw. eine innere Oxydation im Molekul selbst veranlasst.

3. Die Bildung des Bleiperoxyds erfolgt selbst bei Ausschluss jeglichen Zutritts von Sauerstoff, also innerhalb indifferenter Gase und sogar im Vakuum.

4. Bei Darstellung der bleiperoxydhaltigen Präparate ist zu langes Erhitzen auch bei der Bildungstemperatur zu vermeiden, da hierdurch wieder eine Zersetzung anscheinend unter Fortführung indifferenten Sauerstoffs stattfindet.

---

[1]) Arch. d. Pharm., Bd. 237, S. 415.
[2]) Arch. d. Pharm., Bd. 237, S. 409.

Arbeiten aus dem pharmazeut. Institute der Universität Bern.

Ueber die Früchte von Rhamnus cathartica.

Von A. Tschirch und R. Polacco.

(Eingegangen den 30. VII. 1900.)

Die ersten Analysen von Früchten der *Rhamnus cathartica* sind im Jahre 1830 von Vogel[1]) und von Hubert[2]) gemacht worden.

Vogel's Analyse ergab folgendes Resultat: Eigentümlicher grüner Farbstoff, Essigsäure, Schleim, Zucker, stickstoffhaltige Materie; Hubert's Analyse: Grüner Farbstoff, Essigsäure und Aepfelsäure, braune, gummige Materie, Zucker, bittere Substanz (Kathartin?).

M. Fleury[3]) erhielt durch Auskochen und Auspressen der Beeren einen blassgelben, blumenkohl- und nadelartig krystallisierenden Körper, den er Rhamnin nannte.

Max Biswanger[4]) giebt für *Rhamnus cathartica* folgende Analyse: 1. Ein violetter, durch Säuren rot, durch Alkalien grün werdender Farbstoff. 2. Eigentümlicher, eisenbräunlichgrünender Farbstoff. 3. Rhamnocathartin, der ekelhaft schmeckende und ohne Zweifel hauptsächlich wirksame Bestandteil des Saftes. 4. Zucker. 5. Gummiger Extraktivstoff. 6. Albumin. 7. Pectin. 8. Pflanzensäuren. Ferner: Schwefelsaure und phosphorsaure Salze nebst Spuren von Eisenoxyd und Kieselsäure.

Die Versuche Winkler's[5]) haben ergeben, dass das Rhamnocathartin ein nicht genügend reiner Körper ist.

Andere, auf die Früchte von *Rhamnus cathartica* bezügliche Untersuchungen sind bis jetzt nicht veröffentlicht worden, jedoch haben verschiedene Forscher über andere Rhamnusfrüchte, wie z. B. die von *Rh. tinctoria* und *infectoria* Versuche angestellt.

Von diesen Autoren seien besonders folgende genannt: Robert Kane[6]), M. J. Ortlieb[7]), John Gellatly[8]), H. Hlasiwetz[9]), Lefort[10]), Stein[11]), Schützenberger[12]), Liebermann und Hörmann[13]), J. Herzig[14]).

---

[1]) Bull. de pharm. IV, S. 64.
[2]) Journ. de chim. med. VI, S. 193.
[3]) Journ. de pharm. XI, 27. Année, S. 666.
[4]) Repert. für die Pharm., Nürnberg 1850, IV, S. 47.
[5]) Archiv 113 (1850), S. 63.
[6]) Erdmann's Journ., Bd. 29, S. 481; Centralbl. 1843, S. 551.
[7]) Bull. de la societé industr. de Mulhouse 30, S. 16.
[8]) New Edinb. Phil. J. 7, S. 252.
[9]) Ann. d. Chem. CXII, S. 96.
[10]) Comptes rendus, T. 63, S. 840 und 1081; Journ. de Pharm. et de Chim., 4. Ser., V, S. 17.
[11]) Polyt. Centrbl. 1868, S. 1176; Chem. Centrbl. 1868, S. 801 und 1869, S. 247.
[12]) Ann. chim. physic. [4] 15, S. 118; Bull. chim. soc. Paris 1868, 10, S. 179; Chem. Centrbl. 1868, No. 51, S. 806.
[13]) Ann. 196, S. 299.
[14]) Monatshefte f. Chem. IX, 1888, S. 548; X, 1889, S. 561.

I. Wässeriger Auszug der Früchte.

(Rhamnocitrin und Rhamnolutin).

3 kg getrocknete Rhamnus cathartica-Früchte bester Sorte von der letzten Erndte wurden im Perkolator mit destilliertem Wasser erschöpft. Das Perkolat zeigt im Anfang eine grünlichrote Farbe, die am Ende braunrötlich wird. Durch Alkalien wird der Saft gelbgrünlich, durch Säuren rot, durch Eisensalze dunkelbraungrün gefärbt. Die Reaktion ist sauer.

Die Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter viermal wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgedampft. Der Rückstand, obwohl noch nicht rein, lässt deutlich zwei Körper von verschiedener Farbe erkennen, von denen der eine gelb, der andere orangefarben ist.

Die Untersuchung des Rückstandes mittels Kapillaranalyse zeigte ebenfalls das Vorhandensein verschiedener Körper. Die Anordnung dieser Kapillarversuche war folgende: In die alkoholische Lösung des zu untersuchenden Rückstandes wurden 2 cm breite und 20 cm lange Streifen von Filtrierpapier ungefähr 3 cm tief eingetaucht. Schon nach 2 Stunden bemerkt man, dass sich die aufgestiegene Flüssigkeit in drei verschieden gefärbte Zonen scheidet, eine Erscheinung, welche nach dem Trocknen der Streifen noch deutlicher wird. Die untere Zone ist gelb gefärbt, die mittlere orange und die oberste ist bräunlichgrün. Dehnt man die Versuche länger aus, so werden in dem Maſse die Zonen breiter. Indessen giebt es eine Grenze, bei welcher die Erscheinung wieder undeutlicher wird, indem sich die Farben vermischen. Bei unseren Versuchen war dieses nach 10 Stunden der Fall.

Reinigt man den oben erwähnten Rückstand mit Alkohol oder Essigsäure und einem Zusatz von ganz wenig Tierkohle, so scheidet sich eine blumenkohlartige Masse ab, die nach mehreren Umkrystallisationen durch Alkohol, prachtvolle, goldgelbe Nädelchen ausscheidet, während der orangefarbene Körper noch in Lösung bleibt.

Rhamnocitrin.

Der erwähnte goldgelbe, krystallisierende Körper wurde Rhamnocitrin genannt[1]). Das Rhamnocitrin ist in kaltem und warmem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform unlöslich; heisser Alkohol löst es zu 0,5 %, leichter wird es durch Aceton und Eisessig gelöst.

[1]) Die von mir (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1898, No. 40) geäusserte Ansicht, dass Rhamnoxanthin auch in den *Fruct. rhamni cathartici* vorkomme, hat sich nicht bewahrheitet. Der für Rhamnoxanthin gehaltene Körper ist das oben beschriebene Rhamnocitrin. Tschirch.

Alkalien und Ammoniak lösen es mit goldgelber Farbe und schwacher Fluorescenz, aus dieser Lösung wird es mit Säuren in Flocken gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst giebt Rhamnocitrin eine wundervolle, meergrüne Fluorescenz, die sich noch bei einer Verdünnung von 1 zu 1000000 geltend macht. In Salpetersäure löst es sich mit braunroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Flüssigkeit klar.

Eine alkoholische Lösung erzeugt: Mit Kupferacetat einen gelbbraunen, mit Bleiacetat einen orangefarbigen Niederschlag, der sich in Eisessig wieder leicht löst; mit Barytwasser einen schmutziggrünen Niederschlag; mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung tief grün. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert, ammoniakalische Silberlösung erzeugt beim Kochen einen Silberspiegel.

In sehr verdünntem, alkoholischem Kali gelöst, giebt es eine citronengelbe Lösung, die eine schwach grünliche Fluorescenz besitzt, welche beim Stehen der Lösung stärker wird. Eine verdünnte Lösung absorbiert nur Violett und einen Teil des Blau, nach den Erfahrungen von Tschirch und Buss dürfte diese Endabsorption beim Betrachten mit den Quarzspektrographen sich als ein Band erweisen. Bei Erhöhung der Schichtendicke rückt die Absorption des Blau gegen Grün vor. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert Blau und Violett. Bei Erhöhung der Schichtendicke rückt auch hier die Absorption gegen Grün vor.

Rhamnocitrin färbt Eisenbeize grünbraun und Thonerdebeize hellgelb, aber die Farbe ist keine sehr ausgesprochene.

Die bei 150° getrockneten Krystalle schmelzen bei 221—222° und sublimieren in gelben Nadeln von gleichem Schmelzpunkt. Dies spricht gegen die Annahme, dass das Rhamnocitrin ein Glykosid ist.

0,56 g im Exsiccator getrocknete Substanz verlor beim Trocknen bei 100° 2%, bei 120° noch 1% Krystallalkohol. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle enthalten also 3 Mol. Krystallalkohol.

Die Krystalle, bei 150° getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2115 Substanz gab 0,4920 CO_2 und 0,0792 H_2O.
II. 0,1800 „ „ 0,4201 CO_2 „ 0,0675 H_2O.
III. 0,1757 „ „ 0,4090 CO_2 „ 0,0660 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5$: C = 63,41
H = 4,07.

Gefunden:

	I.	II.	III.		
C =	63,44	63,65	63,48	Mittel:	C = 63,52
H =	4,16	4,17	4,17		H = 4,17.

Man kann also dem Rhamnocitrin die Formel $C_{13}H_{10}O_5$ geben.

Molekulargewichtsbestimmung des Rhamnocitrins. Die Molekulargewichtsbestimmung haben wir nach der Siedepunktsmethode in dem Beckmann'schen Apparat vorgenommen. Als Lösungsmittel benutzten wir Aceton. Die Resultate sind folgende:

Lösungsmittel: Aceton. Siedepunkt 56°.
(Konstante Erhöhung für 100 g Aceton = 16,941°.)

Versuch No.	g Lösungsmittel	g Substanz	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Gewicht	Mittel
		Rhamnocitrin $C_{18}H_{10}O_5$ = 246				
1.	24,33	0,0784	0,03	0,322	181	
		0,1358	0,05	0,558	188	
		0,2309	0,09	0,949	243	223
		0,2835	0,10	1,165	230	
		0,4035	0,14	1,653	272	
2.	26,80	0,0660	0,04	0,246	104	
		0,1346	0,09	0,504	94	
		0,2060	0,13	0,768	100	103
		0,3251	0,18	1,213	113	

Aus dieser Bestimmung lässt sich somit ein sicherer Schluss auf das Molekulargewicht nicht ziehen. Immerhin erscheint die Formel $C_{18}H_{10}O_5$ als die wahrscheinlichere, eine Verdoppelung ist jedenfalls ausgeschlossen.

Acetylierung des Rhamnocitrins. Zum Nachweis etwa vorhandener Hydroxylgruppen im Rhamnocitrin wurde dasselbe acetyliert.

0,50 g Rhamnocitrins wurde mit 1 g getrocknetem Natriumacetat und ungefähr 5 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Der Körper lässt sich sehr leicht acetylieren und krystallisiert das Produkt aus Alkohol in weissen Nädelchen, die noch einen Stich ins Gelbe besitzen und bei 199—200° schmelzen.

Das bei 120° getrocknete Material ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,1675 Substanz gab 0,3749 CO_2 und 0,0626 H_2O
II. 0,1735 „ „ 0,3890 CO_2 „ 0,0642 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_7O_2(OC_2H_3O)_3$: C = 61,29
H = 4,30.

Gefunden:

C = 61,04	61,15	Mittel:	C = 61,10.
H = 4,15	4,11		H = 4,13.

Es ist also ein Triacetylderivat gebildet worden.

Versuch nach Zeisel. Der Versuch des Nachweises einer Methoxylgruppe nach Zeisel verlief negativ, damit ist also ausgeschlossen, dass es sich, wie man hätte erwarten können, um ein Rhamnetin handelt, denn, wie Herzig[1]) bewiesen hat, ist Rhamnetin ein Quercetinmethyläther.

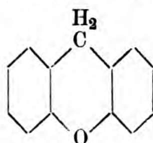
Reduktionsversuch des Rhamnocitrins. 0,50 g Rhamnocitrin wurden in alkoholischer Lösung 10 Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Es schieden sich gelborange Flocken aus. Diese Flocken wurden gewaschen und mit Alkohol behandelt. Ein Teil derselben blieb als Zinnlack ungelöst, ein anderer Teil krystallisierte aus Alkohol in schönen Nadeln, die sich nach den Reaktionen und nach einer Verbrennung als unverändertes Rhamnocitrin erwiesen, obwohl die Farbe etwas mehr orangegelb geworden war. Die Verbrennung ergab nämlich:

0,1746 Substanz gab 0,4049 CO_2 und 0,0636 H_2O.

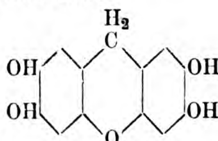
Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 63,41	C = 63,24
H = 4,07	H = 4,05.

Formel des Rhamnocitrins.

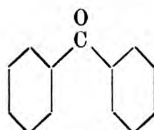
Aus obigen Ergebnissen konnte man für das Rhamnocitrin vier rationelle Formeln ableiten, von denen die eine auf das Xanthen:



aufgebaut, etwa zu schreiben wäre:

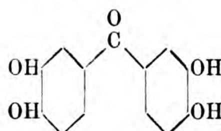


wobei die Stellung der Hydroxyle zweifelhaft ist; die andere sich auf die Benzophenon-Formel:



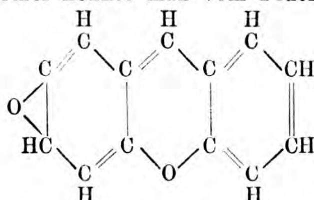
aufbaut und etwa geschrieben werden könnte:

[1]) Monatshefte f. Chem. IX, 1888, S. 548. Ibidem X, 1889, S. 561.

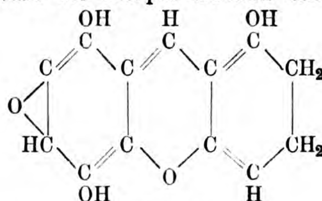


Die beiden Formeln sind aber nicht wahrscheinlich, da nur ein Triacetylderivat erhalten wurde. Von den Xanthenen sind in der Natur bisher keine Farbstoffe bekannt und nach der Theorie sollte der Körper als Xanthenderivat farblos sein. Von den Benzophenonen ist zwar schon ein Pentaoxybenzophenon als Maclurin (in Maclura tinctoria vorkommend) bekannt, jedoch ist es zweifelhaft, dass ein Körper von einer derartigen chemischen Zusammensetzung fluorescierende Eigenschaften besitzt, da ihm das Fluorophor fehlt.

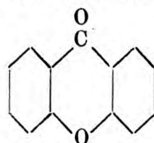
Eine dritte Formel könnte man vom Fluoron:



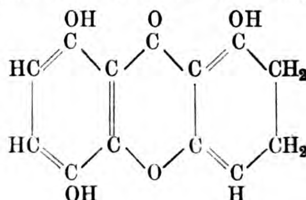
ableiten, und zwar wäre der Körper alsdann ein Dihydrotrioxyfluoron der Formel:



Eine vierte lässt sich vom Xanthon:

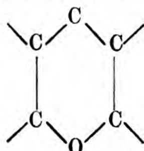


ableiten. Der Körper wäre alsdann ein Dihydrotrioxyxanthon der Formel:

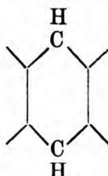


(Stellung der Hydroxyle unbestimmt). Für eine der letzteren zwei Formeln würde das Triacetylderivat sprechen und wäre dadurch auch die starke Fluorescenz erklärbar, da die beiden ein Fluorophor enthalten.

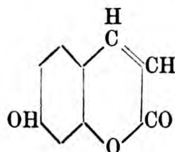
R. Meyer[1]) bezeichnet bekanntlich die Ursache der Fluorescenz in organischen Stoffen bedingenden Atomkomplexe als „Fluorophore" und führt als solche einige meist sechsgliedrige heterocyklische Ringe auf. Von den stickstofffreien Ringen werden von ihm der Pyronring



welcher die Fluorescenz in der Gruppe des Fluoresceins und des Xanthons bedingt und ein Ring aus der Gruppe des Anthracens



angegeben. Die Gegenwart eines Fluorophors bedingt noch nicht die Fluorescenz, sondern es ist nötig, dass diese Gruppen zwischen dichtere Atomkomplexe, z. B. Benzolringe, eingelagert sind. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert und der Grad derselben hängt wesentlich von der Natur und Stellung der Substituenten ab. Die genannten Regeln sind aber nicht von allgemeiner Giltigkeit; so ist z. B. Umbelliferon



fluorescierend. Es besitzt zwar eine dem Pyronring verwandte Gruppe, aber dieselbe ist nicht, wie es sonst bei fluorescierenden Substanzen die Regel ist, zwischen Benzolringe gelagert, sondern nur einseitig an solche gebunden.

[1]) Festschrift d. Techn. Hochschule Braunschweig 1897, 155. Zeitschr. für physikal. Chemie 24, 468; W. Herz in Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge III, 7. Heft, 247.

Rhamnolutin.

Aus der alkoholischen Lauge, aus welcher das Rhamnocitrin auskrystallisiert ist, haben wir noch zwei weitere Körper isolieren können. Der eine ist gelb und der andere ist orangefarbig. Letzterer kommt in den frischen Früchten in so kleiner Menge vor, dass wir besser auf ihn bei der Behandlung der alten Früchte zurückkommen.

Diese beiden Körper lassen sich durch Auflösen in Toluol von einander trennen, da der zweite gelbe Körper, welcher Rhamnolutin genannt wurde, in Toluol unlöslich ist.

Rhamnolutin ist intensiv kanariengelb gefärbt; aus Alkohol krystallisiert es bei Zusatz von etwas Wasser in Aggregaten, die aus winzig kleinen Nadeln zusammengesetzt sind. In heissem und kaltem Wasser in Benzol und Toluol ist es total unlöslich, wenig löslich in Chloroform und in Eisessig erst beim Kochen, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton; in Alkalien mit orange-gelber Farbe. Die Säuren fällen aus der alkalischen Lösung gelbe Flocken. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt sehr starke meergrüne Fluorescenz, die sich noch in einer Lösung 1 zu 5000000 geltend macht. Salpetersäure erzeugt tief rote Färbung; Eisenchlorid färbt schwarzgrün; Kupferacetat giebt einen schmutzig-grünen, essigsaures Blei einen orange-roten und Barytwasser einen orange-gelben Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird sehr stark reduziert und in ammoniakalischer Silberlösung erzeugt der Körper beim Kochen einen Silberspiegel.

Eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert vom Spektrum Violet und Blau. Bei Erhöhung der Schichtendicke rückt diese Endabsorption gegen Grün vor. Wenn die Absorption bis $\lambda = 0{,}510$ reicht und die Lösung in durchfallendem Lichte orange gefärbt erscheint, so tritt vorübergehend ein mattes, sehr undeutlich begrenztes Band zwischen $\lambda = 0{,}550$ und $\lambda = 0{,}525$ hervor, welches jedoch bei Erhöhung der Schichtendicke alsbald von der gegen Gelb vorrückenden Endabsorption verschlungen wird. Dicke Schichten (200 mm) lassen nur Rot und Orange durch.

Rhamnolutin färbt Eisenbeize grünbraun und Alaunbeize kanariengelb. Die Farbe ist sehr schön und haltbar.

Die Krystalle ziehen sich bei 240° zusammen und schmelzen über 260°.

Bei 150° getrocknetes Rhamnolutin lieferte bei der Elementaranalyse:

I. 0,2394 Substanz gab 0,5510 CO_2 und 0,0762 H_2O

II. 0,1710 „ „ 0,3933 CO_2 „ 0,0528 H_2O.

Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$:
C = 62,77	62,72	C = 62,93
H = 3,53	3,43.	H = 3,49.

Die gleichen Analysen-Zahlen geben das Luteolin und Fisetin, mit denen also das Rhamnolutin isomer ist.

Einen weiteren Wasser-Auszug haben wir im Perkolator aus zwanzig Jahre alten Früchten gemacht und den Auszug ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung ist orangegelb gefärbt, auch beim Umkrystallisieren tritt Rhamnocitrin kaum hervor, dagegen kommt der orange gefärbte Körper, obwohl auch hier in geringeren Mengen vorhanden, doch mehr in den Vordergrund als bei den frischen Früchten. Der Rückstand ist in Alkohol fast ganz löslich. Bei der Reinigung scheidet sich ein wenig eines zweiten gelben Körpers aus, mit welchem wegen der kleinen Quantität aber nur eine Verbrennung gemacht werden konnte, die folgende Zahlen ergab:

0,1707 Substanz gab 0,386 CO_2 und 0,0558 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6$:
C = 61,67	C = 61,31
H = 3,62.	H = 3,65.

Die Hauptmenge der aus solchen alten Früchten gewonnenen Substanz besteht aus Rhamnolutin, welches zwar, wie die Analyse zeigt, mit dem aus dem ersten Wasserauszuge gewonnenen Rhamnolutin in den Verbrennungs-Zahlen, wenigstens im Kohlenstoff, nicht ganz genau übereinstimmt, aber doch wohl mit diesem identisch sein dürfte.

Die Elementaranalyse ergab für dieses Rhamnolutin:

I. 0,1828 Substanz gab 0,4238 CO_2 und 0,0576 H_2O.
II. 0,1926 „ „ 0,4458 CO_2 „ 0,0612 H_2O.
III. 0,1781 „ „ 0,4130 CO_2 „ 0,0564 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$: C = 62,93
H = 3,49.

Gefunden:

	I.	II.	III.		Mittel:
C =	63,22	63,24	63,12	Mittel:	C = 63,19
H =	3,50	3,51	3,53		H = 3,52.

Acetylierung des Rhamnolutins. Rhamnolutin lässt sich mit grosser Leichtigkeit durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetylieren. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden weissen Nadeln, die bei 182°—183° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,1704 Substanz gab 0,3776 CO_2 und 0,0556 H_2O
II. 0,1867 „ „ 0,4150 CO_2 „ 0,0620 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$: C = 60,79
H = 3,96.

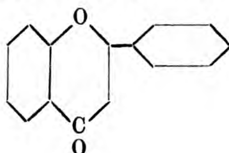
Gefunden:

	I.	II.		
C =	60,43	60,62	Mittel:	C = 60,53
H =	3,62	3,70		H = 3,66.

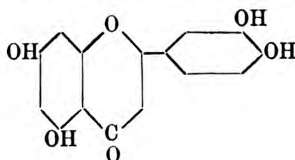
Es ist also ein Tetraacetylderivat gebildet worden.

Formel des Rhamnolutins.

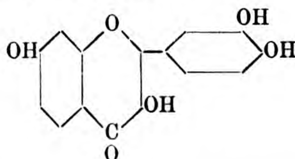
Die Entscheidung darüber ob sich das Rhamnolutin von dem Flavon, d. h. dem α-Phenyl-Benzo-γ-Pyron



ableitet und als ein Tetraoxyflavon zu betrachten ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Da der Körper ein Tetraacetylderivat bildet, wäre er ähnlich dem Luteolin (Schmp. über 320°):

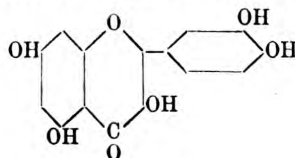


oder dem Fisetin (Schmp. über 360°):

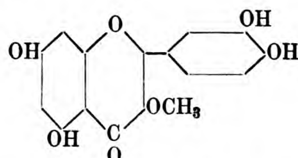


mit denen er ja isomer ist, gebaut zu denken. Er dürfte ein drittes Tetraoxyflavon darstellen. Die Menge des erhaltenen Körpers reichte nicht aus, um die Stellung der Hydroxyle zu bestimmen.

Durch obige Vorstellung tritt Rhamnolutin zu dem Quercetin:

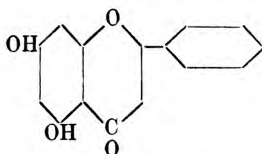


und dem Rhamnetin:

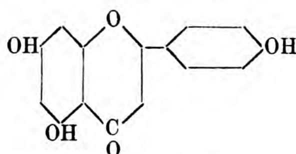


in Beziehung und solche Beziehung ist ja bei einem aus Rhamnus-Früchten erhaltenen Körper wahrscheinlich.

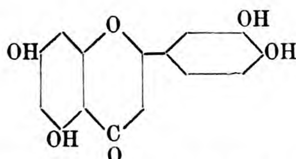
Aus dieser Verwandtschaftsreihe sind folgende Körper bekannt:



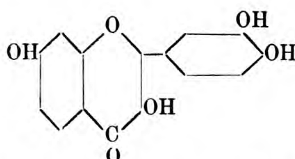
Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$ in den Knospen verschiedener Pappelarten: ***Populus nigra, pyramidalis, monilifera.***



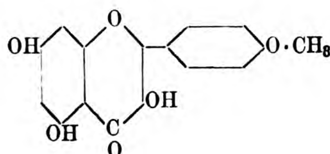
Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ in ***Apium Petroselinum.***



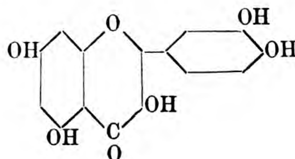
Luteolin $C_{15}H_{10}O_6$ in ***Reseda luteola.***



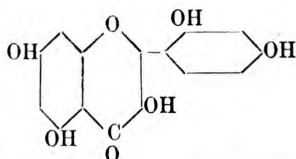
Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ in dem ungarischen Gelbholz ***Rhus cotinus, Rh. rhodanthema;*** ferner in ***Quebracho colorado.***



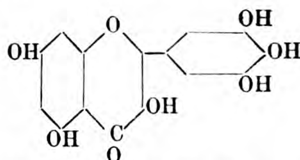
Kämpferid $C_{15}H_9O_6(CH_3)$ in Galgantwurzel (***Alpinia officinarum***).



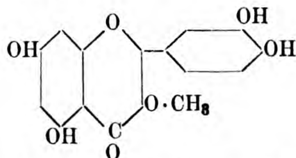
Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$ in ***Quercus tinctoria; Sophora japonica;*** Blättern und Blüten der Rosskastanie; in den Beeren des Sanddorns (***Hippophaë rhamnoides***); in ***Calluna vulgaris.***

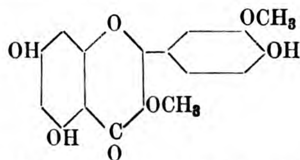


Morin $C_{15}H_{10}O_7$ im Gelbholz *(Morus tinctoria)*; in *Artocarpus integrifolia.*

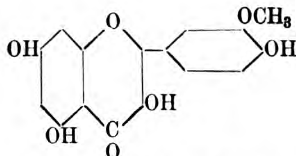


Myricetin $C_{15}H_{10}O_8$ in der Rinde von *Myrica nagi*; in den Blättern von *Rhus coriaria.*





Rhamnetin $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$ Rhamnazin $C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$
in den Gelbbeeren; *Rhamnus tinctoria; Rh. infectoria; Rh. oleoides.*



Isorhamnetin $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$ in den Blüten und Stielen von *Cheirantus Cheiri*; in *Delphinium zalil.*

Rhamnochrysin.

Von dem oben erwähnten orange gefärbten Körper haben wir nur sehr wenig gewinnen können. In sämtlichen Reaktionen unterscheidet er sich von Rhamnolutin bloss durch seine geringe Löslichkeit in Toluol. Toluol war denn auch das einzige Mittel, welches uns ermöglicht hat, die beiden Körper von einander zu trennen.

Aus Alkohol krystallisiert er in orange-gelben Nadeln, die bei 225°—226° schmelzen.

Die einzige Analyse, die damit gemacht werden konnte, ergab folgende Zahlen:

0,1166 Substanz gab 0,27 CO_2 und 0,0416 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_7$:	Gefunden:
C = 55,71	C = 55,35
H = 4,28.	H = 3,96.

Solche Zahlen lassen vermuten, dass dieser Körper, den wir Rhamnochrysin nennen wollen, ein Oxydationsprodukt des Rhamnocitrins ist. Und in der That ist es auffallend, dass in alten Früchten Rhamno-

citrin nur in geringer Menge, der orange gefärbte Körper aber in grösserer Menge als in jungen Früchten vorhanden ist. Auch die mikroskopische Untersuchung alter Früchte im Vergleich zu frischen lässt auf eine beim Liegen sich vollziehende Oxydation der in dem Fruchtfleisch vorkommmenden gelben Farbstoffe schliessen.

Hydrolyse der wässrigen Auszüge der Früchte mit Schwefelsäure.

(β-Rhamnocitrin).

Das mit Aether ausgeschüttelte wässrige Perkolat wurde durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und dann mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Aus dem in heissem Alkohol aufgenommenen Rückstand der ätherischen Lösung scheidet sich ausser Rhamnocitrin ein Körper ab, der von letzterem nur weil er sich rascher und pulverförmig zu Boden setzt, zu trennen ist.

β-Rhamnocitrin.

Der Körper, welcher β-Rhamnocitrin genannt wurde, ist in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform unlöslich; in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton löst er sich spurenweise. Im allgemeinen zeigt er dieselben Reaktionen wie Rhamnocitrin, nur reduziert derselbe viel stärker Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Konz. Salpetersäure färbt ihn schön rot (statt braunrot). Die Beizen werden von β-Rhamnocitrin etwas tiefer und dauernder gefärbt wie von Rhamnocitrin. Die Krystalle, die man aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz erhalten kann, sind kleiner als die Rhamnocitrinkrystalle und schmelzen über 260°.

Nach den früheren Forschungen hätten wir an dieser Stelle Rhamnetin erwarten dürfen, aber die von uns in der Analyse gefundenen Zahlen, sowohl für β-Rhamnocitrin als für das Acetylderivat desselben stimmen mit denjenigen, die Liebermann und Hörmann und Herzig für das Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$ angeben, nicht überein.

Uebrigens hat auch hier der Versuch zum Nachweis von Methoxyl (nach Zeisel) ergeben, dass in dem Körper keine Methoxylgruppe vorhanden ist. Es ist also von vornherein ausgeschlossen, dass es sich bei der Schwefelsäure-Hydrolyse um eine Spaltung etwa vorhandenen Xanthorhamnins, des Glykosides des Rhamnetins, handelt.

1 g der Substanz, im Exsiccator getrocknet, verlor bei 100° 2%, bei 130° noch 1% Krystallalkohol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,173 Substanz gab 0,4015 CO_2 und 0,064 H_2O
II. 0,191 „ „ 0,446 CO_2 „ 0,0711 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5$: C = 63,41
H = 4,07.

Gefunden:

	I.	II.		
C =	63,29	63,68	Mittel:	C = 63,48
H =	4,11	4,13		H = 4,12.

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen, die wir für Rhamnocitrin gefunden haben, überein, deshalb ist dieser Körper dem Rhamnocitrin isomer.

Unter all den verschiedenen Körpern, die bis jetzt in den Früchten von Rhamnus cathartica gefunden worden sind, würden sich die Rhamnocitrine am meisten dem Körper nähern, welchen Schützenberger als β-Rhamnetin bezeichnet und dem er die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ giebt.

Acetylierung des β-Rhamnocitrins. β-Rhamnocitrin lässt sich auch leicht mit derselben Methode, die wir bei den anderen Körpern angewendet haben, acetylieren.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus heissem Alkohol in schönen weissen Nadeln, die bei 190—191° schmelzen.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse:
I. 0,182 Substanz gab 0,412 CO_2 und 0,0684 H_2O
II. 0,1684 „ „ 0,3806 CO_2 „ 0,0632 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_8O_3(OC_2H_3O)_2$: C = 61,81
H = 4,24.

Gefunden:

	I.	II.		
C =	61,73	61,64	Mittel:	C = 61,69
H =	4,18	4,16		H = 4,17.

Es entsteht also nicht wie bei Rhamnocitrin ein Triacetyl- sondern ein Diacetylderivat.

Spaltungsversuch mit alkoholischem Kali. 0,50 g β-Rhamnocitrin wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 g Alkohol 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholische Lösung wurde neutralisiert, mit destilliertem Wasser verdünnt, mit essigsaurem Blei versetzt und abfiltriert. Das vom Blei befreite Filtrat wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. In der Lösung konnte deutlich Phloroglucin nachgewiesen werden. Nicht so gut gelang es wegen der kleinen Quantität den anderen Komponenten in dem Blei-Niederschlage nachzuweisen, indem die alkoholische, gereinigte Lösung nur undeutliche Reaktionen ergab.

Die mit Aether ausgeschüttelte hydrolysierte Lauge wurde mit Baryumkarbonat neutralisiert und abgedampft. Es bildet sich ein

braungrüner Sirup, welcher im Anfang süss, nachher kratzend und bitter schmeckt. Auch wenn er mit absolutem Alkohol versetzt wurde, konnten aus demselben keine Zuckerkrystalle erhalten werden. Immerhin dürfte das β-Rhamnocitrin wie ein Teil des Rhamnocitrins sehr wahrscheinlich in glykosidischer Bindung in den Früchten vorhanden sein.

II. Ammoniakalischer Auszug der Früchte.

(Rhamnoëmodin.)

Die schon durch Wasser erschöpften Früchte wurden mit ungefähr 1% wässerigem Ammoniak perkoliert. Die ersten Auszüge sind grün gefärbt, nachher werden sie immer röter, dann rot und schliesslich braunrot. Die Auszüge wurden mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und getrocknet und die salzsaure Lauge abgedampft. Aus der abgedampften salzsauren Lauge der ersten Auszüge kann man noch durch Aether eine kleine Menge Rhamnocitrin gewinnen.

Der durch Salzsäure in den grüngefärbten Auszügen erhaltene und dann getrocknete Niederschlag wurde im Soxhlet erst mit Aether, dann mit Aceton und endlich mit Alkohol erschöpft und ergab eine Schmiere, aus welcher nur mit Schwierigkeit etwas von den schon erwähnten gelben Körpern zu erhalten war.

Der Niederschlag der späteren roten Auszüge wurde mit Alkohol im Soxhlet ausgezogen. Die gewonnene alkoholische Lösung wurde abgedampft, in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Salzsäure neutralisiert, mit Aether ausgeschüttelt und auf solche Weise so lange gereinigt, bis sich aus der ammoniakalischen Lösung durch Behandlung mit Salzsäure orangegelbe Flocken zu Boden setzten.

Von diesem neu gewonnenen Körper, der sich als ein Emodin erwiesen hat, haben wir, da sehr viel durch die Reinigung verloren geht, mit grosser Mühe von 3 kg Kreuzbeeren nur 15 cg erhalten können. Die Reaktionen des Körpers entsprechen ganz dem Frangulaemodin. In Aether oder Benzol gelöst, giebt er beim Schütteln mit Ammoniak die Bornträger'sche Reaktion. Das Rhamnoemodin ist orangerot gefärbt, löst sich leicht in Alkohol mit tief gelber und in Alkalien mit roter Farbe, in heissem Toluol und Benzol ist es auch in geringerer Masse löslich. Eine Probe von Rhamnoemodin längere Zeit in konzentrierter Schwefelsäure gekocht, in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt, gab die für Frangulaemodin charakteristische rote Färbung. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 254—255°.

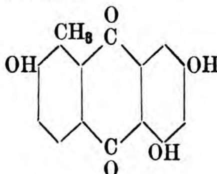
Die einzige Analyse, die mit dem geringen Material vorgenommen werden konnte, ergab:

0,0962 Substanz gab 0,2334 CO_2 und 0,0346 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 66,66	C = 66,17
H = 3,70	H = 3,99.

Bis jetzt sind Emodine im Rhabarber, in der Frangula- und Sagrada-Rinde, in der Aloe und in den Senna-Blättern und -Früchten gefunden worden. Tschirch[1]) führt auf dieselben, die alle die Oxymethylanthrachinon-Reaktion (Borntraeger'sche R.) geben, bekanntlich die purgierende Wirkung der Droge zurück.

Tschirch und Pedersen geben den Schmelzpunkt des Aloe-Emodins zu 216°, Oesterle[2]) zu 223—224° und für Frangula-Emodin auf 250° an. Sämtliche Reaktionen unseres Emodins stimmten mit denen des Frangula-Emodins überein, so dass man mit Sicherheit die Gegenwart eines dem Frangula-Emodin ähnlichen Emodins auch in den Rhamnus cathartica-Früchten annehmen kann. Die Formel ist die eines Trioxymethylanthrachinons:



Die Stellung der Hydroxyle ist aber bis jetzt noch nicht festgestellt worden.

Der obengenannte, mit Salzsäure erhaltene Niederschlag wurde mit Alkohol im Soxhlet so lange ausgezogen, bis er nichts mehr abgab. Es bleibt eine dunkel aussehende Masse übrig, die sich zum grössten Teil nur in Alkalien löst und aus dieser Lösung mit Salzsäure in schmutzig roten Flocken gefällt wird. Man erhält so eine Substanz, die den Nigrinen Tschirch's[3]) zuzuzählen ist. Auf dieses Rhamnonigrin werden wir später bei der Behandlung der Früchte mit Alkohol zurückkommen.

III. Alkoholischer Auszug der Früchte.

Eine Probe getrockneter Früchte haben wir auch nach den Angaben von Liebermann und Hörmann mit 85 % Alkohol 10 Stunden

[1]) Die Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel. Ber d. pharm. Ges. 1898, S. 174 und Arch. d. Pharm. 1898, S. 200: Studien über Aloe von Tschirch und Pedersen.

[2]) Archiv d. Pharm. 1899, S. 699.

[3]) Münchener Naturforscher-Vers. 1899; Tschirch und Pedersen Arch. d. Pharm. 1898.

lang am aufsteigenden Kühler gekocht, es ist uns aber nicht gelungen, die Glykoside zu isolieren. Wir erhielten eine dicke Flüssigkeit, welche beim Stehen auch nach einem Monat keine Krystalle ausgeschieden hatte. Nach Ueberdestillieren des Alkohols bildete sich ein breiartiger Sirup, aus welchem nur beim Verdünnen mit angesäuertem Wasser und Ausschütteln mit Aether etwas von den schon erwähnten gelben Körpern (Emodin ausgenommen) zu isolieren war. Deshalb haben wir dieses Verfahren, weil unpraktisch, aufgegeben.

Dagegen haben wir die schon mit Wasser extrahierten Früchte auch mit Alkohol behandelt. 3 kg mit Wasser ausgezogene Früchte wurden mit Alkohol gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand getrocknet.

Bei der auch in diesem Falle wieder vorgenommenen Kapillaranalyse (dieselbe eignet sich bei Farbstoffuntersuchungen gut für eine vorläufige Orientierung und als Kriterium der Reinheit der Körper), zeigte sich an den Streifen eine schmutzig-grüne, fettglänzende, nicht in Zonen geschiedene Farbfläche. Oben genannter Rückstand wurde zuerst mit Petroläther im Soxhlet ausgezogen. Es scheidet sich, wie schon von Stein[1]) erwähnt wird, ein schmieriges chlorophyllhaltiges Fett aus.

Der mit Petroläther erschöpfte Rückstand wurde dann (wie bei den mit Ammoniak gewonnenen Niederschlägen) nach einander mit Aether, Aceton und Alkohol im Soxhlet ausgezogen. Auch hier haben wir wieder etwas Rhamnocitrin und Rhamnolutin erhalten können.

Beide Methoden sind aber nicht zu empfehlen, weil in die Lösungen viel Fett, Pectin, Eiweiss und gummiartige Substanzen übertreten, die kaum zu beseitigen sind.

Auch bei diesem Verfahren bleiben zuletzt in den Patronen ziemlich reichliche Mengen Rhamnonigrins zurück.

Rhamnonigrin.

Tschirch und Pedersen haben für Alonigrin die Formel $C_{22}H_{18}O_8$ aufgestellt.

Rhamnonigrin verbrennt aschefrei. Es ist uns aber nicht gelungen, dasselbe ganz von Stickstoff zu befreien. Trotzdem wurden zwei Verbrennungen gemacht, die auch miteinander übereinstimmten, aber natürlich nicht mafsgebend sind, sodass wir verzichten, eine Formel aufzustellen.

I. 0,2322 Substanz gab 0,4787 CO_2 und 0,1107 H_2O
II. 0,1913 „ „ 0,3946 CO_2 „ 0,0929 H_2O.

[1]) Polyt. Centrbl. 1868, S. 1176; auch Chem. Centrbl. 1868, S. 801.

Gefunden:

	I.	II.
C =	56,22	56,25
H =	5,30	5,39.

Nach Tschirch sind die Nigrine Umwandlungsprodukte der primären Glykoside oder ihrer Spaltungsprodukte in unlösliche Verbindungen, die durch die verschiedenste Behandlung der Droge entstehen können.

Rhamnonigrin giebt, wie Alonigrin, beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Emodin. Es verhält sich also ganz wie die übrigen Nigrine. Ein grosser Teil des Emodins und der Emodinverbindungen dürfte bei der Behandlung der Droge, besonders mit Ammoniak, in Nigrine verwandelt werden.

IV. Der purgierende Stoff der Kreuzbeeren.

Die meisten der Farbstoffe, welche wir aus den Kreuzbeeren isoliert haben, wirken nicht purgierend. Rhamnocitrin wurde bis 0,60 g ohne Erfolg eingenommen; Rhamnolutin haben wir selbst zu 0,20 g erprobt und wirkungslos gefunden. Den Farbstoff kann man übrigens noch nach 4 Tagen im Urine nachweisen.

Der Nachweis war folgender: Der Urin wurde mit Kalilauge gekocht (einige Tropfen genügen), mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der abgeschiedene Aether mit gleichen Teilen verdünnten Ammoniakes behandelt, worauf sich dieses letztere beim Schütteln deutlich gelb färbt.

Emodin wirkt in einer Dosis von 0,10 g abführend, aber die kleine Menge, die sich hier in der Droge findet, kommt kaum in Betracht.

Auch die Zuckerarten wirken purgierend, man kann sie aber nicht als den wirksamen Teil der Droge betrachten. Wahrscheinlich liegt die Sache hier so, dass leicht zersetzliche Emodinglykoside die Wirkung bedingen. Dieselben gehen aber sehr leicht in Nigrine über.

Fassen wir die Resultate vorstehender Untersuchung kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Die Früchte von *Rhamnus cathartica* enthalten:

Rhamnocitrin } in grösserer Menge } gelbe Farbstoffe,
Rhamnolutin }
Rhamnochrysin }
Emodin (purgierend wirkender Bestandteil),
Amorphe Zucker,

Pectin und gummiartige Substanzen,
Bitterstoffe,
Chlorophyll,
Fette und
einen, unter der Epidermis in mehreren Zellen vorkommenden, violetten Farbstoff, dessen chemische Zusammensetzung noch weiterer Untersuchung bedarf.

Das bei der Hydrolyse des wässerigen Auszuges erhaltene Spaltungsprodukt, β-Rhamnocitrin, berechtigt zur Annahme, dass in den Früchten von *Rhamnus cathartica* andere Glykoside vorhanden sein müssen, als wie in den Beeren der anderen Rhamnusarten.

Eine ausführliche Arbeit, in der auch die frühere Litteratur des Gegenstandes eingehend besprochen wird, erscheint gesondert im Druck.

Beitrag zur näheren Kenntnis des Cytisins[1]) und einiger seiner Alkylderivate.

Von A. Rauwerda, Apotheker.

(Eingegangen den 27. VI. 1900.)

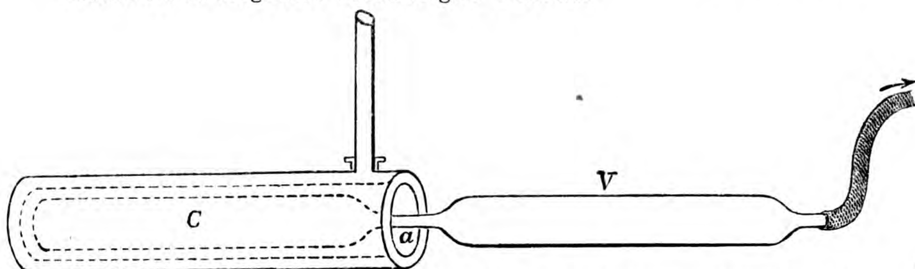
Zur Darstellung des Cytisins benutzte ich 30 kg reife, gepulverte Samen von *Cytisus Laburnum L*, welche im Perkolator wiederholt mit Alkohol von 80 % extrahiert wurden. Der Alkohol wurde abdestilliert und die Extrakte mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen wurden filtriert, mit Salzsäure ausgezogen und die Säurelösung nach Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak mit Chloroform wiederholt extrahiert.

Beim Abdestillieren lieferte das Chloroform das Alkaloid in Form einer braun gefärbten, strahlig krystallinischen Masse in einer Ausbeute von ca. 1,5 % der benutzten Samen.

[1]) Zur Nachweisung von Cytisin kann auch folgende Farbenreaktion verwendet werden, welche ich zufällig bei meiner Arbeit entdeckte: Uebergiesst man das Cytisin oder seine Salze mit einem Tropfen Dinitrothiophen enthaltenden Nitrobenzols, so färbt es sich sogleich schön violettrot, welche Färbung längere Zeit bleibt. Vollkommen reines Nitrobenzol giebt keine Färbung. Mittelst dieser Reaktion kann man 0,5 mg Cytisin noch deutlich nachweisen. Von den anderen Alkaloiden giebt Coniin dieselbe Reaktion, aber die Färbung verschwindet bald.

Reinigung des Cytisins.

Um das Alkaloid in kurzer Zeit vollkommen rein zu erhalten, wurde das rohe Cytisin, wie es aus dem Chloroform zurückblieb, destilliert in möglichst vollständigem Vakuum.



Ich gebrauchte dazu die obenstehende Einrichtung. Ein Glasrohr mit einer Wanddicke von 1 mm, einer Länge von 6 cm, an einem Ende geschlossen, zu ein Sechstel gefüllt mit rohem trockenem Cytisin und vor dem Gebläse, in der Mitte und am Ende ausgezogen (wie es die Figur zeigt), wird in ein Naphtalinbad gesetzt, bestehend aus einem horizontal gestellten Zylinder von Kupfer, mit doppelten Wandungen und aufgesetztem Kühlrohr. Das andere Ende des Glasrohrs wird mittelst eines dickwandigen Kautschukschlauches mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Das Alkaloid geht bei einem Druck von 2 mm und einer Temperatur von 218° C. als eine farblose Flüssigkeit über, welche sich in der mit genässtem Filtrierpapier gekühlten Vorlage *V* in feinen Krystallnadeln absetzt, während in *C* ein braungefärbter, kleiner Rest zurückbleibt.

Nach Beendigung der Destillation zerschneidet man das Glasrohr bei *a* und erhält das Cytisin durch Auflösen in absolutem Alkohol, (woraus einmalige Krystallisation genügt, um das Alkaloid rein zu bekommen) in schönen, farblosen, durchsichtigen Säulen, welche krystallwasserfrei sind.

Für eine folgende Destillation wird das Stück *C* teilweise wieder mit Cytisin gefüllt und die Vorlage *V* wieder daran geschmolzen. Auf diese Weise erhält man in viel kürzerer Zeit grosse Quantitäten reines Cytisin, als es beim wiederholten Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol der Fall ist.

Herr Prof. Dr. F. J. P. van Calker, Direktor des Mineralogischen Institus zu Groningen war so freundlich, die Krystalle des Cytisins einer krystallographischen und optischen Untersuchung zu unterziehen. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. van Calker auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für diese grosse Liebenswürdigkeit abzustatten.

Die Resultate sind folgende:

Die aus der Lösung in absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle sind von lang prismatischem Habitus, farblos und wasserhell. Krystallsystem: Rhombisch-Bisphenoidische Klasse (rhombisch-hemiedrisch).

$$a:b:c$$
$$0{,}6768:1:0{,}5574.$$

Beobachtete Formen:

$$\{110\}\ \infty P,\quad \{100\}\ \infty P\bar{\infty},\quad \{101\}\ P\bar{\infty},\quad \{103\}\ \frac{1}{3}P\bar{\infty}$$

$$\{0.13.10\}\ \frac{13}{10}P\breve{\infty},\quad \{13.\frac{13}{2}.10\}\ \frac{13}{10}P\breve{\infty},\quad \{hkl\}\ \frac{mPn}{2}$$

$$\{h'k'l'\}\ \frac{m'Pn'}{2}.$$

Die Krystalle sind in der Regel in der Richtung der C-Achse langgestreckt, am meisten vorherrschend sind die Flächen ∞P; $P\bar{\infty}$.

Gemessene und berechnete Winkel:

		Gemessen:	Berechnet:
$\{1\bar{1}0\} : \{110\}$	=	68° 11′	—
$\{110\} : \{\bar{1}10\}$	=	111° 49′	—
$\{101\} : \{\bar{1}01\}$	=	78° 57′	—
$\{101\} : \{110\}$	=	58° 15′ 13″	58° 13′ 55″
$\{103\} : \{\bar{1}03\}$	=	31° 22′ 50″	30° 42′ 10″
$\{0.13.10\} : \{0.\overline{13}.10\}$	=	35° 53′ 38″	35° 55′ 48″
$\{13.\frac{13}{2}.10\} : \{\overline{13}.\frac{13}{2}.10\}$	=	22° 51′ 10″	23° 25′ 46″

Optisch sind die Cytisinkrystalle interessant wegen einer ausserordentlich starken Dispersion der optischen Achsen für verschiedene Farben.

Eine prononzierte Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Optische Achsenebene ist das Makropinakoid $\{100\}$.

Erste Mittellinie = C-Achse ist Schwingungsrichtung der kleinsten Lichtgeschwindigkeit. Wahrer Achsenwinkel für Na-Licht und Temp. 15° C. $2\upsilon = 61° 36' 22''$.

Starke Dispersion der optischen Achsen: $\rho < \upsilon$.

Löslichkeit von Cytisin in verschiedenen Flüssigkeiten.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit grosser Genauigkeit ausgeführt mit folgenden Resultaten:

Lösungsmittel	Temp.	Löslichkeit	
Wasser	16°	1 : 1,28	Durchschnitt von drei Bestimmungen.
	30°	1 : 0,51	
Chloroform	15°	1 : 2,05	
	30°	1 : 1,76	
Methylalkohol	15°	1 : 1,28	
	30°	1 : 0,86	
Absoluter Alkohol	8°	1 : 3,32	
	26°	1 : 1,99	
Krystallisierbares Benzol	17°	1 : 30,41	
	30°	1 : 21,06	
Aceton	17°	1 : 12,91	
	30°	1 : 9,20	
Essigäther	18°	1 : 9,16	
	30°	1 : 7,73	

Ueber das optische Drehungsvermögen von Cytisin.

In Betreff der optischen Drehung liegen nur Angaben vor von v. d. Moer[1]) und Partheil[2]), welche sich bloss auf 2 % Lösungen beziehen. v. d. Moer giebt an:

Lösungsmittel	c	l	t	α	$[\alpha]_D$
Cytisin in Wasser. . . .	2	2	12° C.	—4° 48′	—120°
„ „ Alkohol 90 V.-P.	2	2	12° „	—4° 1′	—100° 25′
„ „ Chloroform . .	2	2	12° „	—2° 37′	— 65° 25′

Partheil fand für Cytisin: 1,9908 g Cytisin in 100 g Wasser, t = 17° C. Spez. Gew. = 1,0046, α = —4° 47′, $[\alpha]_D$ = —119° 57′. Alle Bestimmungen geschahen mit vollkommen reinem krystallisiertem Cytisin, während die Flüssigkeiten in völlig reinem Zustande verwendet wurden.

Es wurde vorher festgestellt, dass Cytisin beim Destillieren in Vakuo bei der Siedetemperatur des Naphtalins seine Drehung nicht merkbar ändert, wie sich leicht aus der optischen Untersuchung, mit Hilfe eines Laurent'schen Halbschattenapparates, von Präparaten vor und nach der Destillation ergab. (Fortsetzung folgt.)

[1]) Diss. Groningen 1890.

[2]) Archiv d. Pharm. 1892, 459.

Die spez. Gew. wurden bestimmt mit dem Eykman'schen Pyknometer.

Stets wurde der Durchschnitt genommen von zehn Bestimmungen, die Resultate finden sich in folgender Tabelle:

Lösungsmittel	Spez. Gewicht	c	l	t	α	$[\alpha]_D$
Wasser	1,0028	2	2	12° C.	—4° 46′	—119° 10′
„	1,0099	5	2	12° „	—12° 20′	—123° 20′
„	1,0327	15	2	12° „	—38° 18′	—127° 40′
„	1,0571	25	2	12° „	—63° 34′	—127° 4′
„	1,0680	30	2	12° „	—75° 14′	—125° 23′
„	1,1151	50	2	12° „	—111° 22′	—111° 22′
„	1,1405	60	2	12° „	—122° 8′	—101° 46′
Absoluter Alkohol	0,8055	2	2	15° „	—4° 18′	—107° 30′
„	0,8350	10	2	15° „	—20° 12′	—101°
„	0,8754	20	2	15° „	—37°	—92° 30′
Chloroform	1,4713	2	2	18° „	—2° 34′	—64° 10′
„	1,4600	10	2	18° „	—12° 36′	—63°
„	1,4497	20	2	18° „	—24° 30′	—61° 15′
„	1,4406	40	2	18° „	—46° 8′	—57° 40′
Methylalkohol	0,8372	10	3	15° „	—35° 22′	—117° 53′
„	0,8748	20	2	15° „	—44° 28′	—111° 10′
„	0,9253	32	2	15° „	—66° 2′	—103° 10′

Für Wasser, Chloroform und Methylalkohol kommen die Kurven bei graphischer Darstellung bei Verlängerung ziemlich genau in einem Punkte zusammen. Diejenige für absoluten Alkohol zeigt eine Abweichung, vielleicht verursacht durch mögliche Spuren Wasser, die Kurven bilden gerade Linien, von welchen diejenige für absoluten Alkohol sich am meisten neigt, weniger die für Methylalkohol und am geringsten diejenige für Chloroform. Die spezifische Drehung von Cytisin in Methylalkohol, Chloroform und absolutem Alkohol nimmt mit steigender Konzentration ab. In wässeriger Lösung dagegen nimmt die spezifische Rotation zu, bis die Lösung eine Konzentration hat von ungefähr 20, um bei höherer Konzentration wieder schnell abzunehmen. Es zeigt das Cytisin hier also ein Verhalten, ähnlich wie von R. Priebram[1]) für Nikotin gefunden wurde, jedoch in viel stärkerem Maſse.

[1]) Ber. 20, 1840.

Methyl-Cytisin.

Das Methylcytisin ist bereits von Partheil beschrieben worden.

Zur Darstellung wurde das gepulverte Cytisin mit etwas überschüssigem Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohre einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das gebildete Hydrojodat $C^{11}H^{18}N^2O \cdot CH^3 \cdot HJ + 2H^2O$ wurde aus Wasser umkrystallisiert und nach dem Zerlegen mit Kalilauge das freie Methylcytisin in Chloroform aufgenommen, welches es als eine gelblich gefärbte krystallinische Masse zurückliess. Aus siedendem Ligroin kann es in völlig farblosen Nädelchen erhalten werden, jedoch empfiehlt sich zur Reinigung grösserer Mengen wieder die Destillation im Vakuo und nachherige Krystallisation aus Wasser oder absolutem Alkohol.

Aus absolutem Alkohol krystallisiert die Base in Form grosser farbloser Säulen von bisweilen 2 cm Länge, welche wasserfrei sind. Aus Wasser krystallisiert Methylcytisin in grossen, dünnen, tafelförmigen Krystallen mit zwei Molekülen Krystallwasser:

0,607 g Methylcytisin bei 105° getrocknet verloren 0,095 g H^2O.

Auch diese Krystalle wurden von Herrn Prof. van Calker krystallographisch und optisch untersucht.

Die Resultate sind folgende:

Die aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle sind von den aus wässeriger Lösung krystallisierten sowohl krystallographisch als optisch unterschieden.

1. Aus absolutem Alkohol krystallisiertes Methylcytisin:

Langgestreckte, prismatische Kryställchen von gleichartigem Habitus wie die früher beschriebenen Cytisinkrystalle, farblos und wasserhell, bis zu ½ und 1 cm, ein Exemplar selbst 1½ cm lang.

Krystallsystem: Rhombisch-Bisphenoidische (rhombisch-hemiedrische) Klasse.

$$a : b : c$$
$$0{,}7973 : 1 : 0{,}9632.$$

Beobachtete Formen:

$$\{110\}\ \infty P, \quad \{101\}\ P\bar{\infty}, \quad \{hkl\}\ \frac{mPn}{2}.$$

Die Krystalle sind wasserhell, farblos, in der Regel in der Richtung der C-Achse langgestreckte dünne Säulchen; am meisten herrschen vor oder bilden die alleinige Begrenzung ∞P, $P\bar{\infty}$. Untergeordnete Bisphenoidflächen konnten noch nicht näher bestimmt werden.

Gemessene und berechnete Winkel:

		Gemessen:	Berechnet:
$\{1\bar{1}0\} : \{110\}$	=	77° 48′	—
$\{110\} : \{\bar{1}10\}$	=	102° 11′	—
$\{101\} : \{\bar{1}01\}$	=	100° 59′ 30″	100° 45′ 48″
$\{101\} : \{110\}$	=	53° 10′	—

Eine prononzierte Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Optische Achsenebene ist das Makropinakoid $\{100\}$.

Erste Mittellinie = C-Achse ist Schwingungsrichtung der kleinsten Lichtgeschwindigkeit.

Eine vorläufige Bestimmung des scheinbaren Achsenwinkels in der kugelförmigen Linsenkombination (n = 1,7782) von Adams Achsenwinkelapparat umgeben von Cedernöl gab für Natriumlicht:

$$2E = 55^{\circ} 38'.$$

2. Aus Wasser krystallisiertes Methylcytisin:

Dünne, tafelförmige, beinahe farblose, wasserhelle Krystalle; die quadratische Endfläche bis zu 1 qcm Grösse erreichend, von teilweise guter Flächenbeschaffenheit mit zugeschärften Rändern.

Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c
0,61556 : 1 : 1,8572

Beobachtete Formen:

$\{001\}$ 0 P, $\{101\}$ $P\bar{\infty}$, $\{101\}$ $P\breve{\infty}$.

Gemessene und berechnete Winkel:

		Gemessen:	Berechnet:
$\{001\} : \{101\}$	=	71° 49′ 45″	—
$\{001\} : \{\bar{1}01\}$	=	„ „ „	—
$\{101\} : \{10\bar{1}\}$	=	36° 40′ 30″	—
$\{\bar{1}01\} : \{\bar{1}0\bar{1}\}$	=	„ „ „	—
$\{001\} : \{011\}$	=	61° 42′	—

		Gemessen:	Berechnet:
$\{001\}:\{0\bar{1}1\}$	=	„ „	—
$\{011\}:\{01\bar{1}\}$	=	56° 36′	—
$\{0\bar{1}1\}:\{0\bar{1}\bar{1}\}$	=	„ „	—

Optische Achsenebene ist das Makropinakoid $\{100\}$.

Erste Mittellinie = C-Achse ist Schwingungsrichtung der kleinsten Lichtgeschwindigkeit.

Eine vorläufige Bestimmung des scheinbaren Achsenwinkels in der kugelförmigen Linsenkombination (n = 1,7782) von Adams Achsenwinkelapparat umgeben mit Cedernöl gab für Natriumlicht:

$$2E = 26^{0}\,8'.$$

Keine starke Dispersion der Achsen $\rho > \upsilon$.

Löslichkeitsbestimmungen von Methylcytisin.

Dieselben wurden in gleicher Weise ausgeführt wie beim Cytisin erwähnt ist. Die Resultate erhellen aus nachstehender Tabelle.

Lösungsmittel	Temp.	Löslichkeit
Wasser	19°	1 : 1,15
	30°	1 : 0,88
Chloroform	18°	1 : 0,94
	30°	1 : 0,86
Methylalkohol	18°	1 : 0,46
	30°	1 : 0,38
Absoluter Alkohol	18°	1 : 0,86
	30°	1 : 0,64
Krystallisierbares Benzol	18°	1 : 2,78
	30°	1 : 2,16
Aceton	18°	1 : 2,56
	30°	1 : 2,0

Ueber das optische Drehungsvermögen von Methylcytisin.

Für diese Bestimmung wurde vollkommen trocknes krystallisiertes Methylcytisin verwendet. Auch hier sind die angeführten Resultate Durchschnittszahlen von je zehn Einzelbestimmungen.

Lösungsmittel	Spez. Gewicht	c	l	t	α	[α]D
Wasser	1,0011	2	3	18½° C.	—13° 29′	—224° 43′
„	1,0053	5	2	18½° „	—23°	—230°
„	1,0175	10	2	18½° „	—46° 50′	—234° 10′
„	1,0342	20	2	18½° „	—95° 20′	—238° 20′
„	1,0547	30	2	18½° „	—143° 6′	—238° 30′
„	1,0721	40	2	18½° „	—185° 1′	—231° 16′
„	1,0883	50	1	18½° „	—109° 50′	—219° 40′
Absoluter Alkohol	0,8101	5	3	18½° „	—25° 3′	—170° 13′
„	0,8287	10	2	18½° „	—33° 24′	—167°
„	0,8647	20	2	18½° „	—64° 26′	—161° 5′
„	0,8952	30	1	18½° „	—46° 28′	—154° 53′
Chloroform	1,4584	5	3	19½° „	—24° 30′	—163° 20′
„	1,4477	10	2	19½° „	—32° 2′	—160° 10′
„	1,4254	20	2	19½° „	—61° 35′	—154° 2′
„	1,3800	40	2	19½° „	—113° 16′	—141° 35′
Methylalkohol	0,8066	5	3	21° „	—29° 42′	—198°
„	0,8266	10	2	21° „	—38° 37′	—193° 5′
„	0,8642	20	2	21° „	—73° 24′	—183° 30′
„	0,9306	40	2	21° „	—131° 31′	—164° 23′

Bei graphischer Darstellung nimmt die spezifische Rotation des Methylcytisins in Chloroform, Methylalkohol und absolutem Alkohol mit steigender Konzentration ab wie beim Cytisin.

In Wasser steigt die spezifische Drehung bis eine Konzentration von ungefähr 25 erreicht ist, und hat dann ein Maximum. Bei höherer Konzentration nimmt sie wieder schnell ab, schneller als beim Cytisin. Weil das Methylcytisin aus Wasser mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisiert, haben wir also für diese Kurve mit Hydratbildung zu rechnen.

Durch Einführung der Methylgruppe in das Cytisin hat die spezifische Rotation und folglich in noch höherem Maſse die Molekularrotation in den verschiedenen Lösungsmitteln bedeutend zugenommen. Wie beim Cytisin kommen die Kurven für Wasser, Chloroform und Methylalkohol bei Verlängerung ziemlich genau in einem Punkte zusammen. Auch hier zeigt diejenige für absoluten Alkohol eine Abweichung.

Aethylcytisin.

In analoger Weise wie für Methylcytisin beschrieben ist, wurde das Aethylcytisin dargestellt.

Das Cytisinäthyljodid wurde aus Wasser umkrystallisiert, mit Kalilauge zerlegt und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdunsten dieses Chloroforms blieb das Aethylcytisin in Form eines dicken, gelblichen Sirups zurück. Zur Reinigung wurde die Base in möglichst völligem Vakuo destilliert. Das Aethylcytisin geht als eine fast farblose Füssigkeit über, welche aber nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die Bestimmungen der optischen Drehung für Cytisin und seine Alkylderivate hatte zum Zweck, den Einfluss zu konstatieren, welcher die Einführung von Alkylgruppen in das Cytisin, auf die Rotation ausübt. Weil ich aber das Aethylcytisin bis jetzt noch nicht in krystallinischem Zustande erhalten konnte, musste ich vorläufig von diesen Bestimmungen Abstand nehmen.

Cetylcytisin.

Das Cetylcytisin wurde erhalten durch Erhitzen von gepulvertem Cytisin mit überschüssigem Cetyljodid in einer Druckflasche während einiger Stunden im Wasserbade.

Das gebildete Jodcetylat wurde, um es von überschüssigem Jodcetyl zu befreien, mit Ligroin ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Das jodwasserstoffsaure Cetylcytisin lässt sich in der Wärme durch Kalilauge zerlegen; das gebildete Cetylcytisin wird hierauf durch Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Chloroforms mit Wasser ausgewaschen, um es von unverändert gebliebenem Cytisin zu reinigen. Aus Alkohol umkrystallisiert bekommt man die Base in Form kleiner, weisser Nadeln, welche bei 55—56° (unkorr.) schmelzen. Das Cetylcytisin löst sich in Chloroform, absol. Alkohol, Holzgeist, aber nicht in Wasser. In Betreff der optischen Drehung gilt folgendes:

Lösungsmittel	Spez. Gewicht	c	l	t	α	$[\alpha]_D$
Chloroform . .	1,4700	5	2	8° C.	11° 12′	112°
Methylalkohol .	0,8129	5	2	8° „	12° 16′	122° 40′

Aus Mangel an Material muss ich mich auf diese Angaben beschränken.

Makkum, Juni 1900.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

33. Ueber den Harzbalsam von Abies canadensis (Canadabalsam.)

Von A. Tschirch und Ed. Brüning.

(Eingegangen den 18. VII. 1900.)

Der Balsamum canadense, Canadabalsam, stammt von *Abies canadensis (L) Miller*, welche in den nördlichen und nordwestlichen Staaten Nordamerikas und in British Nordamerika bis zum 62° n. Br. wächst. Hauptsächlich kommt dieser Baum, nach einer Mitteilung an uns von Carl Mohr, Agent for The Division of Foresty, U. S. Dept. of Agriculture, auf den höheren Rücken der Alleghanies von Gregoria bis Canada vor.

Diese Tanne besitzt in der Rinde unter der Korkschicht des Stammes und der Aeste, wie unsere Weisstanne, Harzbeulen, welche den klaren Balsam enthalten. Zur Anzapfung und Sammlung des Balsams bedient man sich in Untercanada eiserner Kännchen, deren Mündung in eine zugespitzte, scharfe Lippe ausgezogen ist. Es gehört also der Canadabalsam, nach der Einteilung der Koniferenharze von Tschirch[1]), zu den „physiologischen" Harzen, da er als Ausfluss des im unverletzten Baum enthaltenen Balsams zu betrachten ist und bei einer Verletzung als Balsamtropfen ausfliesst.

Die Einsammlung ist sehr mühsam und wird hauptsächlich in der Provinz Quebec nur von den ärmsten Leuten, hauptsächlich Indianern, betrieben. Die Sammelzeit liegt zwischen Anfang Juni und Ende August. Ein grosser harzreicher Baum liefert nicht mehr als 8 Unzen Canadabalsam und kann ein Mann täglich ca. ½ Gallon = 2¼ kg sammeln. Ein Baum kann zwei Jahre „fliessen", dann muss er zwei bis drei Jahre ruhen; trotzdem ist nachher die Ausbeute bedeutend geringer. Montreal und Quebec, die beiden Ausfuhrorte, versenden jährlich 20000 kg.

Die erste Erwähnung des in Amerika den Eingeborenen wohl seit langem schon bekannten und von ihnen gebrauchten Canadabalsam, geschah in einem Reisebericht von dem im Jahre 1606—1607 Canada bereisenden

---

[1]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Borntraeger. 1900, S. 268.

Marc Lescarbot[1]), welcher denselben so schön wie venetianischen fand. Ebenso findet sich in Boucher's Histoire de la Nouvelle France[2]) eine Stelle, in welcher mitgeteilt wird, dass es dort ebenfalls Tannen wie in Frankreich gäbe; der Unterschied bestände darin, dass sich bei ersteren Drüsen in der Rinde befänden, welche von einem flüssigen aromatischen Gummi erfüllt seien, welcher ein gutes Heilmittel für Wunden sei.

In Europa scheint dieser Balsam erst im 18. Jahrhundert eingeführt worden zu sein. Noch nicht erwähnt finden wir ihn in Pomet's Werk[3]), während er einige Jahre später von Lémery[4]) als innerliches Heilmittel empfohlen wird. 1759 finden wir ihn in der Strassburger Taxe[5]) und scheint er damals dort ein gangbarer Artikel der Pharmazie gewesen zu sein. Damals kostete nach der Taxe das Lot Canadabalsam 4 Schillinge. Merkwürdig ist es, den Balsam hier zu treffen, da er um diese Zeit kaum in London allgemein bekannt war. Es ist jedoch möglich, dass die Droge früher nach Frankreich kam, da Canada bis 1763 französisch war und erst später an England abgetreten wurde. Ebenso erwähnt ihn Lewis in seiner Hystory of the Materia medica 1761 und nennt ihn „an elegant balsam", welcher von der Canada Fir erhalten wird. Er sagt, dass er zuweilen nach Europa unter dem Namen Canadabalsam gebracht würde. Martius[6]) giebt an, dass aus den Zweigen von Pinus canadensis (L.) ein Bier bereitet werde, indem man sie grob zerschnitten mit Gerste und Zuckersirup gären lasse. Dasselbe werde „Kalm" genannt.

Einer eingehenden Untersuchung ist Canadabalsam bis jetzt nicht unterworfen worden.

Zuerst wurde er analysiert von Bonastre (1825), welcher 18,6 % äetherisches Oel, 46 % eines in Weingeist leicht löslichen Harzes, 33 % eines schwer löslichen Unterharzes, etwas Kautschuk, bitteren Extraktivstoff und Spuren Essigsäure fand.

Unverdorben[7]) hatte auch Canadabalsam in den Bereich seiner Untersuchung gezogen. Er giebt an, dass sich derselbe genau wie venet. Terpentin verhalte, doch prüfte er ihn nicht, wie den venet. Terpentin, auf Bernsteinsäure.

Cailliot[8]) schreibt, dass man aus dem canadischen Terpentin krystallisiertes Abietin erhalten könne, leider fehlt eine Analyse desselben.

---

[1]) Histoire de la Nouvelle France 1612. Neudruck Paris: Ed. Tross III (1866), 805, 811, 820. „. . . . fort souveraine en Pharmacie. J'en ay baillé à quelques Églises de Paris pour encenser laquelle a esté trouvée fort bonne."

[2]) Datiert 8. Oktober 1663 „de la Ville des Trois Rivières en la Nouvelle France".

[3]) Pomet, Histoire générale des drogues 1694 und Histoire générale des drogues 1735.

[4]) Dictionnaire universel des Drogues simples. 3me édit. Paris 1748, 2. Baume de Canada.

[5]) Flückiger: Dokumente S. 92.

[6]) Martius: Grundriss der Pharmakognosie 1832, S. 340.

[7]) Ueber die Harze. Poggend. Annal. 11 (1827), S. 27.

[8]) Essai chimique sur la térebinthine des sapins à cône redressé. Dissertation Strasbourg 1830. Auszug im Journ. de Pharm. XVI (1830), p. 436.

Flückiger[1]) kommt auf Grund seiner eigenen Untersuchungen zu dem Resultat, dass Canadabalsam keine krystallisierenden Harze enthalte. Er fand den Balsam folgendermaſsen zusammengesetzt: 24 % ätherisches Oel, 59,8 % in Alkohol lösliches Harz, 16,2 % in Alkohol unlösliches, aber in Aether leicht lösliches Harz. Die beiden Harze röten zwar Lackmus, aber er konnte aus keinem von beiden eine krystallisierende Substanz erhalten.

Wirzen[2]) fand 16 % Oel und drei amorphe Säuren, von welchen die eine die Zusammensetzung der Abietinsäure hatte.

Rohmaterial.

Das von mir untersuchte Material, von der Firma C. Haaf in Bern geliefert, hatte alle Eigenschaften eines guten Canadabalsams. Es war vollkommen klar, von hellgelber ins grünliche spielender Färbung und schwach fluoreszierend. Der Geschmack war bitter, der Geruch angenehm aromatisch, die Konsistenz dickflüssig. Die weingeistige Lösung des Balsams rötete Lackmus schwach. In Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Toluol war der Balsam völlig löslich, in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther, Petroläther löste sich derselbe nur zum grössten Teil, es hinterblieb ein weisser Rückstand. In Wasser war er, auch in der Wärme, unlöslich, erteilte jedoch demselben einen schwach bitteren Geschmack. An der Luft trocknete er langsam zu einem durchsichtigen Firnis ein, ohne dabei die geringste krystallinische Struktur zu zeigen.

Nach dem Zeisel'schen Verfahren konnte kein Methoxyl nachgewiesen werden.

Säure- und Verseifungszahlen.

Die Säurezahl wurde sowohl auf direktem als indirektem, die Verseifungszahl auf kaltem wie heissem Wege bestimmt. Die Bestimmungen wurden stets so ausgeführt, dass eine aliquote Menge der Substanz titriert wurde, die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH wurden dann auf einen Gramm Substanz umgerechnet.

Als Indikator wurde stets Phenolphtalein angewendet, als Lösungsmittel diente 96% Alkohol, zur Titration alkoholische $\frac{n}{2}$ KOH und wässrige $\frac{n}{2}$ H_2SO_4. Die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH mussten daher stets mit 28 multipliziert werden.

Die Bestimmung der Zahlen wurde in derselben Art und Weise, wie beim Lärchenterpentin ausführlich beschrieben, vorgenommen.[3])

---

[1]) Pharm. Journ. VIII (1878), p. 813.

[2]) De balsamis et praesertim de Balsamo Canadense, Helsingf. 1849.

[3]) Archiv d. Pharm. 1900, No. 31 der Unters. über die Sekrete.

Säure- und Verseifungszahlen des Canadabalsams.

a) Säurezahl direkt titriert:

1. Best.	1,022 g Balsam braucht.	3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 2,935 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 82,18	S.-Z.d.
2. „	0,987 „ „	„ 3 „ „ „	1 „ = 3,029 „ „ „	= 84,81	
3. „	1,073 „ „	„ 3,3 „ „ „	1 „ = 3,075 „ „ „	= 86,10	
				Im Mittel: 84,03.	

b) Säurezahl indirekt titriert:

1. Bestg.	1,022 g brauchten	3,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 3,033	= 84,92	S.-Z. ind.
2. „	1,490 „ „	4,5 „ „ „	1 „ = 3,020	= 84,56	
3. „	1,053 „ „	3,2 „ „ „	1 „ = 3,039	= 85,09	
				Im Mittel: 84,85.	

a) Verseifungszahl auf kaltem Wege:

nach 24 Std.	1,010 g verbrauchten	3,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 3,366	= 94,24	V.-Z. k.
„ 48 „	1,051 „ „	3,5 „ „ „	1 „ = 3,330	= 93,24	
„ 72 „	1,049 „ „	3,5 „ „ „	1 „ = 3,334	= 93,35	
„ 8 Tag.	1,105 „ „	3,7 „ „ „	1 „ = 3,348	= 93,66	
				Im Mittel: 93,62.	

b) Verseifungszahl auf heissem Wege:

nach 1 Std.	1,106 g verbrauchten	4,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 3,616	= 101,24	V.-Z. h.
„ 2 „	1,089 „ „	7,8 „ „ „	1 „ = 7,061	= 197,70	
„ 4 „	1,276 „ „	9 „ „ „	1 „ = 7,053	= 197,48	
„ 8 Tag.	1,156 „ „	8,1 „ „ „	1 „ = 7,006	= 194,16	

Die Säurezahl des Canadabalsams schwankt zwischen 82,18 und 86,10. Bei der Verseifungzahl auf heissem Wege wurde ungefähr die doppelte Menge KOH gebraucht.

Die kalte Verseifung war nach 24 Stunden beendet, bei der heissen Verseifung zeigte sich, dass die erhaltenen Werte variieren. Es ist möglich, dass bei längerem Erhitzen Zersetzung eintritt.

Trockne Destillation.

In einer tubulierten, mit Thermometer versehenen Retorte wurden 130 g Bals. canad. der trocknen Destillation unterworfen. Zunächst ging das ätherische Oel, welches ausser nach Terpentinöl angenehm nach Melisse und Zitrone roch, dann gelbes, dickflüssiges, nach Essigsäure riechendes, später dunkelbraunes, zähes, empyreumatisch riechendes Harzöl über. In der Retorte blieben ca. 3 g Kohle zurück. Die Destillationsprodukte wurden in Aether gelöst und zweimal mit 5% wässeriger Sodalösung ausgeschüttelt. Die wässerigen Ausschüttelungen wurden ziemlich weit eingedampft, von den sich dabei abscheidenden Harzanteilen abfiltriert und hierauf mit Schwefelsäure schwach an-

gesäuert. Durch das Ansäuern wurden die ev. vorhandenen Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Diese wurden durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage wurde Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen. Die angesäuerte wässerige Flüssigkeit, welche nach der Destillation zurückblieb, wurde vorsichtig zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol mehrmals extrahiert und vom ungelösten $Na_2 SO_4$ abfiltriert. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit Wasser aufgenommen. In der neutralisierten Flüssigkeit traten alle für Bernsteinsäure charakteristischen Reaktionen ein. Der übrige Teil des Rückstandes wurde bei gelinder Wärme zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen. Es schieden sich weisse, feine Krystallnadeln ab, welche zum Teil gelöst wurden und dann sämtliche Bernsteinsäurereaktionen gaben, zum Teil gut über konzentrierter $H_2 SO_4$ im Exsiccator getrocknet wurden. Schmelzpunkt 184,5°. Es war demnach Bernsteinsäure nachgewiesen. Wegen zu geringer Ausbeute konnte keine Elementaranalyse ausgeführt werden.

Bitterstoff.

Schon Bonastre erwähnt in seiner ersten Analyse des Canadabalsams (1825) einen bitteren Extraktivstoff. Wir erhielten denselben durch Extraktion des Balsams mit heissem Wasser, in welchem er gelöst wird. Bei der Konzentration der wässerigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade scheidet sich mehr und mehr eine wasserunlösliche, dunkelbraune Substanz ab. Das von dem ausgeschiedenen Körper befreite Filtrat zeigt schwach bitteren Geschmack. Es war jedoch nicht möglich, trotz monatelangem Stehen einen krystallisierten Körper zu erhalten. Wir mussten uns daher auf die für Bitterstoffe bekannten Reaktionen beschränken. Die Lösung, mit Eisenchlorid-, Bleiacetat-, und Gerbsäurelösung versetzt, gab die für Bitterstoffe charakteristischen Reaktionen. Beim Erwärmen der Lösung mit verdünnter $H_2 SO_4$ war keine Glykose nachweisbar.

Methode der Untersuchung des Harzkörpers.

Es wurde dieselbe Methode benutzt, welche von Tschirch und Weigel[1]) beim Lärchen- und Strassburger-Terpentin angewendet worden ist und die auch bereits von Tschirch[2]) früher mitgeteilt worden ist.

Der Balsam wurde in Aether gelöst und fraktioniert zunächst mit wässeriger 1% Ammoniumkarbonatlösung, dann mit 1% Natriumkarbonatlösung und zuletzt mit 1‰ und 1% Kalihydratlösung aus-

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1900, No. 31 der Unters. über die Sekrete.

[2]) Die Harze und Harzbehälter, 1900, S. 7 u. 209.

geschüttelt. In der ätherischen Lösung bleibt dann ein gegen Kali indifferenter Harzkörper und das ätherische Oel zurück. Letzeres wird von dem Harzkörper durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt. Der zurückbleibende Harzkörper verhielt sich auch beim Verseifen mit 1% KOH in der Hitze resistent und charakterisierte sich dadurch als Resen.

Auf diese Weise wurden 3 kg Balsam in Portionen à 500 g, im gleichen Volumen Aether gelöst, verarbeitet.

Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

Ausschüttelung mit Ammonkarbonat.

Canadinsäure.

Zur Erschöpfung von 500 g Balsam waren 13 Ausschüttelungen mit je 2 Liter 1% Ammonkarbonat-Lösung nötig. Der den Ausschüttelungen anhaftende Aether wurde vorsichtig bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade verjagt, die Flüssigkeit filtriert und nach dem Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser in dünnem Strahl unter Umrühren eingetragen. Die Harzsäure schied sich von Anfang an als weisser, voluminöser Niederschlag ab. Dieselbe wurde gesammelt, von der Mutterlauge befreit, durch Waschen mit destilliertem Wasser die überschüssige Salzsäure und das NH_4Cl entfernt, und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Licht geschützt, so schnell als möglich getrocknet. Die Ausbeute der so erhaltenen getrockneten Säure betrug 14%.

Es wurde versucht, durch Auflösen in Methylalkohol, unter Ausschluss von Wärme, und Stehenlassen dieser Lösung Krystalle zu erhalten. Es war jedoch nicht möglich, auch bei Anwendung der verschiedensten Krystallisationsmittel, als z. B. Mischung von Aether und Alkohol in den verschiedensten Verhältnissen, Petroläther, Eisessig, Essigsäure, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Pyridin etc. eine krystallisierende Substanz zu erhalten.

Die amorphe Säure wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, bis eine abfiltrierte Probe auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr gab. Es zeigte sich, dass dieselbe bis auf eine Spur eines gelben, schmierigen Körpers durch Blei fällbar war. Das so erhaltene Pb-Salz wurde nach dem völligen Auswaschen vor Licht geschützt getrocknet und hierauf in mit H_2SO_4 angesäuerten Methylalkohol unter Umrühren nach und nach eingetragen. Die Säure löste sich im Methylalkohol auf, während das Pb als $PbSO_4$ ausfiel. Das alkoholische Filtrat wurde in mit HNO_3 angesäuertes Wasser ein-

getragen. Die Säure schied sich aus, wurde gesammelt, getrocknet und nochmals aus ätherischer Lösung mit Natronkarbonatlösung, an welche sie ebenfalls ging, ausgeschüttelt.

Die durch mehrmaliges Fällen gereinigte, aschefreie Säure löste sich völlig in Aether, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff. In Wasser und Petroläther war sie völlig unlöslich.

Die Säure schmolz bei 135—136° C. Eine alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion. Die Polarisationsebene wurde nicht abgelenkt.

Mit den aus dem Canadabalsam isolierten Körpern wurden die verschiedenen Cholesterinreaktionen in der Weise, wie in Tschirch „Die Harze und die Harzbehälter", S. 328—331, beschrieben, ausgeführt.

Die an Ammoniumkarbonat gegangene Säure gab folgendes Resultat:

1. Liebermann'sche Cholestolreaktion. Färbungen: rot, violett, blau, hellbraun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Chlolesterinreaktion. Chloroform farblos, Schwefelsäure gelbbraun mit Fluorescenz, Tropfenfärbung des $CHCl_3$ in der Porzellanschale farblos.

3. Mach'sche Reaktion. (Färbung des Rückstandes) violett-olivgrün.

4. Eine neue Cholesterinreaktion wurde kürzlich von Tschugraeff[1]) beschrieben. Derselbe schreibt: „Wenn man Cholesterin in Eisessig löst, Acetylchlorid im Ueberschuss zusetzt und einige Stückchen Zinkchlorid zugiebt, 5 Minuten erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rot oder rosa mit grünlich gelber, eosinartiger Fluorescenz. Die Färbung ist schon bei sehr verdünnten Lösungen (1:80000) des Cholesterins bemerkbar".

Auch diese Reaktion wurde mit in den Bereich der Untersuchungen gezogen und an allen von uns isolierten Körpern durchgeführt. Zur Kontrolle wurde Tschirchs Phytosterin[2]) mit in den Kreis der Prüfungen gezogen. Es sei schon hier erwähnt, dass sowohl das Phytosterin als sämtliche Säuren diese Reaktion gaben, während die Resene sich vollständig indifferent gegen dieselbe verhielten. In dieser Reaktion hat man demnach ein gutes Unterscheidungsmittel zwischen Harzsäuren und Resenen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, No. 25.

[2]) Naturforscher-Versammlung Wien 1894, Verhandlungen II, 2. Hälfte, Seite 384.

Die Reaktion wurde in Reagenzgläsern mit je 0,02 g Substanz ausgeführt und gab folgendes Resultat:

	Flüssigkeit	Eosinartige Fluorescenz	Farbe der Flüssigkeit nach 2stündigem Stehen
Phytosterin . .	rosarot	vorhanden	schmutzig gelbrot Fluorescenz bleibt.
Canadinsäure .	rosarot	vorhanden	schmutzig gelbrot Fluorescenz bleibt.

Die Elementaranalyse dieser Canadinsäure genannten Säure, über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, ergab:

1. 0,1726 Substanz gaben 0,4892 CO_2 und 0,1848 H_2O.
2. 0,1528 „ „ 0,4338 „ „ 0,1656 „
3. 0,1712 „ „ 0,5022 „ „ 0,1902 „

Somit beträgt der Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C	77,29	77,42	77,29	77,33.
H	11,89	12,04	11,92	11,95.

Berechnet für die Formel $C^{19}H^{34}O^{2}$:

C 77,55 H 11,56.

Es wurden noch bei der Aufstellung und Berechnung folgende Formeln berücksichtigt:

$C_{19}H_{36}O_2$:	$C_{19}H_{38}O_2$:	$C_{20}H_{36}O_2$:	$C_{20}H_{38}O_2$:
C 77,02, H 12,16.	C 76,51, H 12,75.	C 77,92, H 11,68.	C 77,41, H 12,25.

Die Titration ergab folgende Werte:

Säurezahl direkt:

$$1 \text{ g} = 6{,}851 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191{,}82.$$

Verseifungszahl kalt:

$$1 \text{ g} = 6{,}849 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191{,}77.$$

Verseifungszahl heiss:

$$1 \text{ g} = 6{,}850 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191{,}80.$$

Hierdurch ist erwiesen, dass die Canadinsäure keine sogenannte „Verseifungszahl", sondern nur eine „Säurezahl" giebt. Sie verhält sich also ganz anders, als die Laricinolsäure, die Abietolsäure und die Abietinsäure. Salze wurden von der amorphen Säure nicht hergestellt, sondern nur aus dem Titrationsergebnis das Kalisalz berechnet.

100 Teile der Canadinsäure $C_{19}H_{34}O_2$ würden 13,26 Teile K zur Salzbildung brauchen. 6,851 ccm $\frac{n}{2}$ KOH enthalten 0,1335 K. Bei der Titration haben also 100 Teile 13,35 Teile K gebraucht, was mit dem berechneten Wert gut übereinstimmt. Die Canadinsäure würde also eine Monokaliumverbindung bilden.

Ausschüttelung mit Natriumkarbonat.

Canadolsäure.

Die ätherische Lösung des Balsams wurde nach Erschöpfung mit 1 % Ammonkarbonat-Lösung mit je 2 *l* 1 % Na_2CO_3-Lösung auf gleiche Weise fraktioniert ausgeschüttelt. Es waren 19 Ausschüttelungen nötig und betrug die Ausbeute 50 % des Balsams. Es schied sich an der Grenze der ätherischen und wässerigen Flüssigkeit eine wolkige, weisse Schicht ab, welche stets gesondert abgezogen wurde und vereinigt zur späteren Verarbeitung einstweilen beiseite gestellt wurde.

Nachdem durch Ausschütteln mittelst 1 % Na_2CO_3-Lösung alle Säure als Harzseife entfernt worden war, wurde noch mit 1 ‰ und 1 % Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass an letztere keine Säure mehr abgegeben wurde. Hierauf wurde die zurückbleibende ätherische Harzlösung mit destilliertem Wasser mehrmals ausgeschüttelt, um das Alkali zu entfernen.

Die mit Sodalösung erhaltene Rohsäure war in denselben Lösungsmitteln wie Canadinsäure löslich, eine alkoholische Lösung zeigte saure Reaktion.

Die Titration ergab folgende Werte:

Säurezahl:

1. Bestg.	1 g	verbr.	3,625 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 101,5	im Mittel: 101,45.
2. „	1 „	„	3,633 „ „ „	= 101,72	
3. „	1 „	„	3,602 „ „ „	= 100,85	
4. „	1 „	„	3,634 „ „ „	= 101,75	

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Std.	1 g	verbr.	6,270 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 175,56	im Mittel: 174,56.
„ 48 „	1 „	„	6,224 „ „ „	= 174,27	
„ 72 „	1 „	„	6,214 „ „ „	= 173,99	
„ 8 Tag.	1 „	„	6,230 „ „ „	= 174,44	

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Std.	1 g	verbr.	6,222 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 174,21	im Mittel: 173,88.
„ 2 „	1 „	„	6,206 „ „ „	= 173,82	
„ 4 „	1 „	„	6,198 „ „ „	= 173,54	
„ 8 „	1 „	„	6,212 „ „ „	= 173,93	

Es giebt also hier die kalte und heisse „Verseifung“ dieselben Zahlen.

Auch aus dieser Säure waren trotz aller möglichen Krystallisationsversuche mit den verschiedensten Krystallisationsmitteln keine Krystalle zu erhalten. Es wurde deshalb auch hier der Weg der Trennung mit

alkoholischer Bleiacetatlösung eingeschlagen. Die Hauptmenge war durch Pb fällbar und auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen. Der kleinere Teil blieb als lösliches Bleisalz im Filtrat. Dass wirklich ein lösliches Bleisalz vorliegt, wurde folgendermafsen nachgewiesen: Es wurde ein Teil des Filtrates, welcher auf weiteren Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung keine Fällung mehr gab, in nicht angesäuertes Wasser eingetragen. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, welcher auf dem Filter gesammelt, gut mit destilliertem H_2O ausgewaschen wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit vollständig bleifrei war. Ein Teil des getrockneten Niederschlages wurde in Alkohol gelöst und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt. Es entstand eine Fällung, welche $PbSO_4$ war. Ein anderer Teil der alkoholischen Lösung, mit Essigsäure angesäuert, gab beim Einleiten von H_2S einen Niederschlag von Schwefelblei.

Aus dem durch Pb nicht fällbaren Anteil der Säure erhielten wir eine geringe Menge einer schön krystallisierenden, in der Krystallform der Abietinsäure sehr ähnlichen Säure, neben einer amorphen. Es war möglich, aus 3 kg verarbeiteten Canadabalsam 10 g dieser krystallisierenden Säure in reinem Zustande zu erhalten. Die Säure wurde Canadolsäure genannt.

Dieselbe war ohne Färbung und Rückstand löslich in Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Petroläther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion und wurde durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht gefällt. Nach sehr vielem Umkrystallisieren schmolz die rein weisse Säure bei 143—145°. Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz glatt erhalten werden, sondern die Säure fing bei 142° an zu sintern. Der Schmelzpunkt blieb nach nochmaligem Umkrystallisieren konstant. Durch häufiges Umkrystallisieren geht ein beträchtlicher Teil verloren; man kann im Canadabalsam einen Gehalt von ca. 0,3 % Canadolsäure annehmen. Auch von dieser Säure wird die Polarisationsebene nicht abgelenkt.

Da es von Interesse gewesen wäre, zu erfahren, ob die Unfähigkeit der Säure zu drehen, von der Darstellungsweise herrührt, stellten wir aus dem Balsam durch Abdestillieren des ätherischen Oeles ein Kolophonium her, welches wir zuerst mit 70 %, dann mit starkem Alkohol behandelten.

Es gelang jedoch nicht, aus den alkoholischen Lösungen Krystalle zu erhalten.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigte Abwesenheit von Methoxylgruppen, ebenso verliefen Acetylierungsversuche resultatlos.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermaſsen:

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, violett, blau, rötlichbraun, gelbgrün, olivgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz, Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion: violettrot, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot, Fluorescenz vorhanden, nach 2stündigem Stehen schmutzig gelbrot, Fluorescenz bleibt.

Die Canadolsäure, über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1980 Substanz:	0,5756 CO_2	und	0,1752 H_2O.
0,1846 „	0,5367 „	„	0,1618 „
0,1978 „	0,5738 „	„	0,1728 „

Danach beträgt der Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C	79,28	79,29	79,11	79,22.
H	9,80	9,73	9,70	9,74.

Berechnet für die Formel $C_{19}H_{28}O_2$:
C 79,16 H 9,73

Folgende Formeln wurden noch in Betracht gezogen:

$C_{18}H_{28}O_2$:	$C_{18}H_{30}O_2$:	$C_{19}H_{30}O_2$:	$C_{20}H_{28}O_2$:
C 78,26, H 10,15.	C 77,62, H 10,79.	C 78,62, H 10,34	C 80,00, H 9,33.
$C_{20}H_{30}O_2$:	$C_{20}H_{32}O_2$:	$C_{21}H_{30}O_2$:	$C_{21}H_{32}O_2$:
C 79,47, H 9,94.	C 78,94, H 10,53.	C 80,25, H 9,56.	C 79,74, H 10,13.

Um nachzuweisen, ob der Canadolsäure die einfache Formel $C_{19}H_{28}O_2$ zukommt oder ein Multiplum davon darstellt, wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen.

Als Lösungsmittel diente bei 56° rektifiziertes Aceton (konstante Erhöhung = 16,9°), in welchem sich die Säure leicht und völlig löste.

Die Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
284	329	303	298	290	294.

Im Mittel: 299. Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$: 288.

Es stimmt also das Molekulargewicht der Säure annähernd mit der aufgestellten Formel $C_{19}H_{28}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen.

Titration:

Säurezahl direkt:

1 g Canadolsäure verbr. 6,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 191,85.

Verseifungszahl kalt nach 24 Std.:

1 g Canadolsäure verbr. 8,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 247,85.

Verseifungszahl heiss nach 1 Std.:

1 g Canadolsäure verbr. 11,728 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 328,38.

Es zeigt demnach die Canadolsäure zum Unterschied von der Canadinsäure und den später zu besprechenden zwei amorphen Säuren, welche neben der krystallisierenden aus den Natriumkarbonatausschüttelungen erhalten wurden, sowohl bei der kalten wie bei der heissen Verseifung eine sog. Verseifungszahl, und zwar bei letzterer eine bedeutend höhere. Die „Verseifungszahl" des Rohbalsams ist demnach auf die Canadolsäure zu beziehen.

Da die Canadolsäure nur in geringer Menge im Balsam vorhanden ist, erklären sich vielleicht auch die verschiedenen Zahlen, welche bei der Verseifung, sowohl des Balsams wie der Rohsäure, erhalten wurden.

Die Ausbeute an Canadolsäure war zur Darstellung von Salzen zu gering und mussten wir uns daher auf die Titrationsergebnisse beschränken.

1 g Säure direkt titriert, brauchte, wie schon erwähnt, 6,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH zur Neutralisation. Demnach brauchen 100 Teile, da 6,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH 0,1336 K enthalten, 13,36 Teile K. 100 Teile $C_{19}H_{28}O_2$ würden 13,54 Teile K brauchen. Es entsteht also bei der direkten Titration ein Salz der Canadolsäure von der Formel: $C_{19}H_{27}KO_2$.

Bei der kalten Verseifung brauchte 1 g Säure 8,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH, welche 0,1726 K enthalten.

Nach einer Stunde heisser Verseifung waren zur Neutralisation von 1 g Säure 11,728 ccm $\frac{n}{2}$ KOH nötig. 1 g Säure hat also 0,2286 K verbraucht, 100 demnach 22,86 K. 100 Teile $C_{19}H_{28}O_2$ würden zur Bildung eines Salzes der Formel $C_{19}H_{26}K_2O_2$ 27,08 Teile K brauchen.

Die Canadolsäure ähnelt in der Krystallform sehr der Abietinsäure, ebenso ist die molekulare Zusammensetzung dieselbe. Sie unterscheidet sich jedoch von derselben durch ihr Verhalten gegen Blei, indem eine alkoholische Lösung der ersteren durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht gefällt wird. Der Schmelzpunkt liegt niedriger als bei der Abietinsäure.

α- und β-Canadinolsäure.

Wie schon bei der Darstellung der Canadolsäure erwähnt, bestand der grösste Teil der Rohsäure aus einer amorphen, durch Pb fällbaren und, neben der krystallisierenden, einer ebenfalls amorphen, jedoch durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht fällbaren, Säure. Diese beiden so erhaltenen Säuren bezeichneten wir mit α- und β-Canadinolsäure, da ihr ganzes Verhalten ein sehr übereinstimmendes war. Ein Unterschied bestand nur in der verschiedenen Fällbarkeit durch alkoholische Bleiacetatlösung. Ebenso waren die Resultate der Elementaranalyse so übereinstimmend, dass man ihnen wohl dieselbe prozentische Zusammensetzung zuschreiben muss.

Mit α wurde die durch Pb fällbare, mit β die nicht fällbare Säure bezeichnet.

Die Löslichkeit beider war dieselbe. Sie waren in Aether, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff völlig löslich, in Petroläther und Wasser jedoch unlöslich.

Beide Säuren schmolzen unter 100° C.

α-Canadinolsäure fängt bei 89° an zu sintern und ist bei 95° geschmolzen.

β-Canadinolsäure fängt bei 90° an zu sintern und ist bei 95° geschmolzen.

Die alkoholische Lösung beider Säuren war optisch inaktiv.

Gegen die Cholesterinreagentien zeigten beide dasselbe Verhalten.

1. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau, gelbbraun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb, Fluorescenz. Tropfenfärbung keine.

3. Tschugraeff'sche Reaktion: Bei beiden Flüssigkeiten rosarot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach 2stündigem Stehen färbte sich die Flüssigkeit schmutzig gelbrot, die Fluorescenz blieb sichtbar.

Die Elementaranalyse der gut getrockneten Säuren gab folgende Werte:

α-Canadinolsäure:

0,1874 Substanz:	0,5398 CO_2	und	0,1808 H_2O.
0,1646 „	0,4744 „	„	0,1562 „
0,2038 „	0,5834 „	„	0,1932 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Mittel:
C	78,55	78,60	78,51	78,55.
H	10,71	10,53	10,53	10,59.

β-Canadinolsäure:

0,1608	Substanz:	0,4648	CO_2	und 0,1528	H_2O.
0,2028	„	0,5846	„	„ 0,1934	„
0,1628	„	0,4662	„	„ 0,1552	„

In Prozenten:

				Mittel:
C	78,73	78,61	78,58	78,64.
H	10,55	10,59	10,65	10,59.

Also:

α-Canadolsäure (im Mittel):	β-Canadolsäure (im Mittel):	Berechnet für $C_{19}H_{30}O_2$:
C = 78,55	78,64	78,62.
H = 10,59	10,59	10,34.

In Betracht wurden noch folgende Formeln gezogen:

$C_{18}H_{26}O_2$:	$C_{18}H_{28}O_2$:	$C_{18}H_{30}O_2$:	$C_{19}H_{28}O_2$:
C 78,83, H 9,48.	C 78,26, H 10,15.	C 77,62, H 10,79.	C 79,16, H 9,73.

Von den amorphen Säuren wurden keine Salze dargestellt. Es wurde aus den Titrationsresultaten die Uebereinstimmung des neutralen Kalisalzes $C_{19}H_{29}KO_2$ mit der aufgestellten Formel $C_{19}H_{30}O_2$ berechnet.

Titration der α- und β-Canadinolsäure:

1. Säurezahl direkt titriert:

1 g α-Canadinolsäure brauchte 7,139 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 199,89.
1 „ β-Canadinolsäure „ 7,064 „ „ „ = 197,79.

2. Verseifungszahl kalt nach 24 Std.:

1 g α-Canadinolsäure brauchte 7,148 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 200,14.
1 „ β-Canadinolsäure „ 7,112 „ „ „ = 199,13.

3. Verseifungszahl heiss nach 1 Std.:

1 g α-Canadinolsäure brauchte 7,168 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 200,70.
1 „ β-Canadinolsäure „ 7,103 „ „ „ = 198,88.

Da 1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH 0,0195 K entspricht, würden 100 T. α-Canadinolsäure 13,92 Teile K und 100 Teile β-Säure 13,77 Teile K zur Neutralisation brauchen. 100 T. $C_{19}H_{30}O_2$ brauchen berechnet 13,44 T. K zur Bildung eines Kaliumsalzes der Formel $C_{19}H_{29}KO_2$.

Die beiden Säuren geben nur eine Säurezahl, keine sog. „Verzeifungszahl“.

II. Canadoresen.

Von der vollständig durch Ausschütteln mit Ammonkarbonat-, Na_2CO_3- und KOH-Lösung erschöpften und durch destilliertes Wasser gewaschenen ätherischen Lösung des Balsams wurde der Aether ab-

gezogen. Die zurückbleibende, gelbgefärbte, zähflüssige Masse wurde zur Entfernung des ätherischen Oeles mit Wasserdämpfen destilliert. Schon nach 2 Tagen war die Hauptmenge des Oeles überdestilliert, in der Kälte nahm der schwach gelb gefärbte Rückstand feste Konsistenz an. Die letzte Spur des ätherischen Oeles wurde hartnäckig zurückgehalten und musste die Destillation unter KOH-Zusatz ca. 4 Wochen fortgesetzt werden, ehe dasselbe vollständig entfernt war.

Der zurückbleibende Harzkörper hatte alle Eigenschaften eines Resens. Sowohl in der Kälte wie in der Hitze verhielt er sich völlig indifferent gegen Alkalien, ebenso liess er sich nicht weiter zerlegen, auch waren Krystallisationsversuche völlig resultatlos.

Die ätherische Lösung des Resens schied nach völliger Entfernung des Oeles beim Eingiessen der ersteren in viel Alkohol das Resen als weisse, amorphe, in Alkohol völlig unlösliche Substanz ab. Durch mehrmaliges Lösen in Aether und Fällen dieser Lösung durch Alkohol wurde dasselbe gereinigt, bis es sich als völlig aschefrei erwies.

Der Schmelzpunkt lag bei 170°.

Das Resen war leicht löslich in Aether, schwerer löslich in Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff, nicht völlig löslich in Petroläther, unlöslich in Amylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäure, Essigäther und Wasser.

Cholesterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: rötlich, rotbraun, braun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform hellrotgelb, Schwefelsäure goldgelb, Fluorescenz. Tropfenfärbung undeutlich schmutzig bräunlich.
3. Mach'sche Reaktion: Rötlich, olivgrün.
4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit bleibt farblos und tritt auch keine Fluorescenz ein. Nach 2 stündigem Stehen tritt nicht die geringste Veränderung ein.

Die Elementaranalyse des Resens ergab folgende Zahlen:

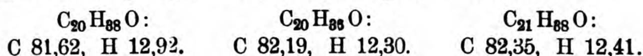
0,2208	Substanz gaben	0,6632	CO_2 und	0,2552	H_2O.
0,1944	„ „	0,5832	„ „	0,2246	„
0,1996	„ „	0,5992	„ „	0,2318	„

Somit beträgt der Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	Mittel:
C	81,91	81,81	81,87	81,86.
H	12,84	12,89	12,90	12,87.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{40}O$:
$C = 81,81\%$, $H = 12,98\%$.

In Betracht gezogen wurden noch folgende Formeln:



$C_{20}H_{38}O$: C 81,62, H 12,92. $C_{20}H_{36}O$: C 82,19, H 12,30. $C_{21}H_{38}O$: C 82,35, H 12,41.

Die Ausbeute an Resen betrug ca 7 %.

Abscheidung beim Ausschütteln mit 1 % Natriumkarbonatlösung erhalten. Beim Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Soda scheidet sich ein unlöslicher Körper ab. Nach mehrmonatlichem Stehenlassen der gesammelten Abscheidung in einer weithalsigen Flasche setzte sich dieselbe als schwach gelb gefärbte, zähe Masse zu Boden, während die noch anhaftende Flüssigkeit dekantiert werden konnte. Um diese Substanz von der letzten Spur Natriumkarbonat zu befreien, wurde dieselbe durch mehrmaliges Uebergiessen mit destilliertem Wasser und Dekantieren desselben gereinigt. Sie enthielt noch ätherisches Oel, was deutlich am Geruch wahrnehmbar war. Lösungsversuche mit 1 % Kalihydrat-, 1 % Natriumkarbonatlösung, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Wasser, ergab die völlige Unlöslichkeit in diesen Mitteln. In Aether war sie leicht löslich.

Da die Möglichkeit vorlag, dass dieser Körper eventuell ein unlösliches Natriumsalz irgend eines Harzkörpers sei, so wurde eine Probe verascht; es hinterblieb kein Rückstand. Eine andere Probe wurde mit Natriumkarbonatlösung ausgekocht. Das Filtrat gab, mit HCl angesäuert, keine Fällung; die Substanz war also frei von Säure. Der auf dem Filter zurückgebliebene Körper wurde gewaschen, getrocknet, zerrieben und hierauf mit HCl digeriert. Die Digestionsflüssigkeit wurde abgegossen und nebst den Waschwässern eingedampft. Ein Rückstand hinterblieb nicht. Hätte sich beim Ausschütteln ein unlösliches Na-Salz gebildet gehabt, so hätte beim Eindampfen ein Rückstand von NaCl bleiben müssen.

Der durch das Digerieren unverändert gebliebene Harzkörper, wurde nach dem Trocknen in Aether gelöst und mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass nichts an die Natriumkarbonatlösung abgegeben wurde; es trat wieder die Abscheidung des Körpers ein.

Es wurde nun nach Abzug des Aethers mittelst Wasserdämpfen unter KOH-Zusatz das Oel überdestilliert. Die Ausscheidungen von 1 kg Canadabalsam gaben immer noch 10 g (getrocknetes Oel) ab, also 1 %, während der hellgelbe, feste Rückstand 50 g = 5 % betrug.

Seine Löslichkeit in Aether und Fällbarkeit dieser Lösung durch viel Alkohol, sowie seine völlige Resistenz gegen Kali zeigten, dass dieser Körper zur Klasse der Resene gehört.

Durch öfteres Fällen wurde dieses Resen gereinigt; es stellte dann ebenfalls ein weisses, amorphes Pulver dar, welches sich in seinem

Verhalten gegen Lösungsmittel, durch seine Unkrystallisierbarkeit, genau wie dies weiter oben beschriebene Resen verhielt.

Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 170°.

Ebenso ergab die Elementaranalyse dieselbe prozentische Zusammensetzung:

0,1784 Substanz: 0,5354 CO_2 und 0,2094 H_2O.
0,1954 „ 0,5858 „ „ 0,2256 „

In Prozenten:

	I.	II.	Mittel:
C	81,84	81,76	81,80.
H	12,96	12,86	12,91.

Berechnet für $C_{21}H_{40}O$:
C = 81,81 %, H = 12,98 %.

Die Cholesterinreaktionen waren dieselben, wie bei dem oben beschriebenen Resen.

Es scheidet sich demnach beim Ausschütteln ein Teil des Canado-Resens, infolge Verdünnung des Aethers mit Wasser, aus. Ausbeute 5 %.

III. Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel war leicht durch Destillation des Balsams mit Wasserdämpfen zu erhalten. Es roch bei der Destillation angenehm nach Melisse und Citrone, während später nach der Vereinigung des Destillierten Oeles und dem Trocknen mittelst $CaCl_2$ der charakteristische Terpentinölgeruch mehr zum Vorschein kam.

Mit Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther etc. ist es klar mischbar. Der grösste Teil des Oeles siedet bei 160—167°.

Das frische Oel ist farblos und hält sich in einem gut verschlossenen Glas lange Zeit unverändert. Wird es der Luft längere Zeit in einer flachen Schale ausgesetzt, so zeigt das anfangs neutrale Oel bald saure Reaktion und verharzt unter Gelbfärbung.

Bei der Destillation des Canadabalsams mit Wasserdämpfen, später unter Zusatz von KOH, wurden 24 % ätherisches Oel erhalten.

Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende. Der Canadabalsam besteht aus:

I. Freien Harzsäuren. Die Hauptmenge ist amorph, nur ein kleiner Teil krystallisiert.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhält man die Canadinsäure $C_{19}H_{34}O_2$. Dieselbe ist durch Pb fällbar. Sie giebt keine „Verseifungszahlen“.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen resultieren 3 Säuren:

1. Die krystallisierende Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$. Dieselbe ähnelt in vieler Beziehung der Abietinsäure, so in der Krystallform und prozentischen Zusammensetzung. Sie unterscheidet sich aber von derselben durch den Schmelzpunkt und die Nichtfällbarkeit ihrer alkoholischen Lösung durch alkoholische Bleiacetatlösung. Beim sog. „Verseifen“ bindet die Canadolsäure noch ein zweites Atom Kali. Sie giebt also sog. Säure- und Verseifungszahlen. Der Grund für diese Erscheinung ist derselbe, wie bei der Laricinolsäure aus Lärchenterpentin (s. d.).
2. Die amorphen α- und β-Canadinolsäuren $C_{19}H_{30}O_2$. Beide unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei und scheinen sehr nahe mit einander verwandt zu sein. Sie geben nur Säurezahlen.

Alle vier Säuren unterscheiden sich in ihrer prozentischen Zusammensetzung nur durch verschiedenen H-Gehalt.

II. Einem Resen: $C_{21}H_{40}O$.

III. Aetherischem Oel.

IV. Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff, sowie geringe Mengen verunreinigender Substanzen.

Die Säuren geben zum Unterschied von dem Resen cholesterinähnliche Reaktionen. Besonders dürfte die Tschugraeff'sche Reaktion geeignet sein, Säuren und Resene der Koniferenharze zu unterscheiden.

Die prozentische Zusammensetzung des Canadabalsams ist folgende:

Ammoniumkarbonatlösliche Teile ca. 13 %	Canadinsäure	13 %
Sodalösliche Bestandteile ca. 50 %	Canadolsäure	0,3 „
	α- und β-Canadinolsäure	48—50 „
Sodaunlösl. Bestandteile ca. 35 %	Aetherisches Oel	23—24 „
	Resen { 5 % als Abscheidung . . . . . . / 7 % im Rückst. nach d. Ausschütteln }	11—12 „
Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff und verunreinigende Substanzen		1—2 „

Aus dem pharmakologischen Institut zu Giessen.

Giftig wirkende Boragineenalkaloide.

Von Karl Greimer,
approb. Apotheker und Nahrungsmittelchemiker.

(Eingegangen den 1. VIII. 1900).

In den medizinischen Schriften des Altertums und den Kräuter- und Arzneibüchern späterer Jahrhunderte begegnet man überall neben anderen heute längst vergessenen pflanzlichen Heilmitteln auch solchen aus der Familie der Borragineen.[1])

Cynoglossum, die bekannte Hundszunge, Symphytum, Beinwell, auch Wallwurzel genannt, Anchusa, die Ochsenzunge, und Echium der Natterkopf, lieferten in ihren Wurzeln, Blättern und Blüten geschätzte Arzneimittel, die teils ihres Schleimgehaltes wegen bei allen möglichen Leiden empfohlen, aber auch gegen Schlangen- und Vipernbisse, gegen die Hundswut und als Wundmittel gebraucht wurden.

Doch auch giftige Wirkungen schrieb man ihnen zu. Cynoglossum sowohl, als auch Symphytum stehen schon seit Alters her in dem Rufe, narkotische Eigenschaften zu besitzen. Man hat dementsprechende Wirkungen bei Menschen und Tieren beobachtet, und bei der nahen Verwandtschaft der Borragineen mit den Solaneen war es gerade nicht sehr gewagt, giftige Bestandteile in denselben anzunehmen. Als nun vollends Diedülin[2]) 1868 mit dem Extrakte von Cynoglossum bei Fröschen und Kaninchen curareartige Wirkungen auftreten sah, und Setschenow[3]) sowie L. Hermann[4]) bei der Wiederholung dieser Versuche dasselbe fanden, da begann man, trotzdem C. von Schroff die curareartige Wirkung bestritt,[5]) nach dem giftigen Prinzipe zu suchen.

---

[1]) Die Litteratur ist zu finden in der Inaug.-Dissert. des Verfassers: Ueber giftig wirkende Alkaloide einiger Borragineen. Giessen 1900.

[2]) Jakob Diedülin: Cynoglossum officinale. Aus den Verhandlungen der 1. russ. Naturforscher-Versammlung zu St. Petersburg 1868. Im Auszuge mitgeteilt in der unten zitierten Arbeit von Buchheim und Loos in Eckhard's Beiträgen zur Anatomie und Physiologie. 5. Band, S. 193.

[3]) Zentralblatt für die medizinische Wissenschaft von Hermann und Rosenthal. VI. Jahrg. 1868, No. 14, S. 211.

[4]) Untersuchungen zur Physiologie der Muskeln und Nerven. H. 3, S. 8.

[5]) Oesterr. Medizin. Jahrbuch von Braun, Ducheck und Schlager. Wien 1869. Anhang S. 93.

Buchheim und Loos[1]) nahmen die Untersuchung zuerst in die Hand, und zwar bei einer grossen Anzahl von Boragineen und vermochten aus Cynoglossum und Echium alkaloidische Substanzen, wenn auch nicht rein, zu isolieren, von denen die erstere wirklich Curare-Wirkung äusserte, ebenso wie das Extrakt aus Echium, während das aus diesem isolierte Alkaloid eine andere Wirkung zeigte.

Marmé und Creite[2]) beschäftigten sich um dieselbe Zeit mit dieser Frage, stellten aber eine narkotische, auf das Zentralnervensystem gerichtete Wirkung des isolierten Körpers fest, ebenso wie Schlagdenhauffen und Reeb,[3]) die 22 Jahre später die Untersuchung wieder aufnahmen. Diese gewannen aus Cynoglossum, Echium, dann auch aus Heliotropium europaeum durch Ausschütteln der Extraktlösungen mit Chloroform eine alkaloidische Substanz von Teigkonsistenz, die zunächst erregende dann narkotische Wirkungen zeigte. Curareartige Erscheinungen beobachteten sie nicht und konnten solche auch bei der weiteren Verfolgung der Sache nicht feststellen.[4])

Dagegen trat neuerdings wieder A. Drescher[5]) mit der Behauptung auf, dass in dem Extrakte von Echium ein curareartig wirkender Körper enthalten sein müsse.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Gaehtgens unternahm ich es nun, die Frage einer erneuten Prüfung zu unterziehen, um zunächst eine Methode zu finden, das Alkaloid möglichst rein darzustellen, und dann festzustellen, ob dessen Wirkung in der That curareartig auf die Nervenendigungen oder aber auf das Zentralnervensystem gerichtet ist.

---

[1]) Buchheim und Loos: Ueber die pharmakologische Gruppe des Curarins. Erschienen in Eckhard's Beiträgen zur Anatomie und Physiologie. 5. Bd. 1870, S. 179.

[2]) Nachrichten der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften. Göttingen. 1870, S. 17.

[3]) Schlagdenhauffen und Reeb: Note sur la racine et semences de Cynoglosse. Enthalten im Journal der Pharmazie von Elsass-Lothringen. 18. Jahrg. Strassburg 1891. S. 285. — Contribution à l'étude chimique des Boraginées par M. M. Schlagdenhauffen und Reeb. Ibidem 1892, S. 61. — Note sur les princips actifs des Boraginées. Les nouveaux remèdes. Paris 1892.

[4]) Pharmazeut. Zeitung 1898, No. 53. S. 472.

[5]) Ibidem 1898, No. 16, S. 129.

Flüchtige Alkaloide, auf die ich zuerst prüfte, waren auch in den frischen Pflanzen nicht vorhanden.

Die Versuche, aus den von Eiweissstoffen, Gummi und Schleim befreiten Pflanzenextrakten durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln nach dem Verfahren von Dragendorff[1]) das Alkaloid zu gewinnen, schlugen ebenfalls fehl, denn es zeigte sich, dass dasselbe sich aus der wässrigen Lösung auf diese Weise nicht entfernen liess, und nur in minimalen Mengen in die Schüttelflüssigkeit (bes. Chloroform) überging. Das so isolierte allerdings unreine Alkaloid zeigte übrigens narkotische Wirkung.

So ging ich denn dazu über, das Alkaloid durch Fällungsmittel aus der Lösung abzuscheiden, und wählte, da Kaliumquecksilberjodid nur unvollkommen ausfällte und auch bei der Zersetzung des so erhaltenen Niederschlages sich Schwierigkeiten ergaben, Quecksilberchlorid, das mit den Alkaloiden leicht wieder zersetzbare Doppelverbindungen liefert.

Ich befreite zunächst die nach Art der Fluidextrakte hergestellten Pflanzenauszüge von dem reichlich vorhandenen Schleim, Gummi und Eiweiss etc., durch Behandeln mit absolutem Alkohol, Eindampfen, Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Bleiessig und Ammoniak, sammelte den reichlich entstandenen Niederschlag auf Tüchern, wo er rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, konzentrierte dann die vereinigten Filtrate, behandelte mit absolutem Alkohol, so lange noch etwas in Lösung ging, filtrierte, dampfte zum Sirup ein, nahm den Rückstand mit salzsaurem Wasser auf und entbleite dann die vom abgeschiedenen Chlorblei befreite Lösung vollständig durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Das Schwefelblei wurde abfiltriert, mit Alkohol mehrere Male ausgekocht, die vereinigten Filtrate mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und langsam zur Trockne eingedampft. Dann wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung zur Abscheidung der geringen Mengen mitgelöster anorganischer Salze nochmals eingedampft und wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen.

Die auf diese Weise von störenden Beimengungen möglichst befreite Extraktlösung, die eine rötlich-gelbe Farbe mit schön grüner Fluorescenz zeigt, wird nunmehr mit einem starken Ueberschuss einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol versetzt.

---

[1]) Dr. G. Dragendorff: Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften. 3. Aufl. Göttingen 1888. S. 137 ff.

Zunächst entsteht ein gelblich brauner, meist amorpher, oft aber auch schon krystallinischer Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt und sogleich abfiltriert werden kann. Im Filtrat scheidet sich dann nach längerem Stehen ein fast weisser, aus mikroskopisch kleinen, seideglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus, der sich fest an die Gefässwandung ansetzt und sich häufig zu kleinen zierlichen Drusen vereinigt.

Dieser Niederschlag ist besonders frisch gefällt in warmem Wasser fast vollständig löslich: es hinterblieb nur ein kleiner, übrigens alkaloidfreier Rückstand. Um das Alkaloid daraus zu isolieren, kann man die wässrige Lösung nehmen, oder auch den Niederschlag in heissem Alkohol verteilen, und leitet nun einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff ein. Das abgeschiedene Schwefelquecksilber wird mit Alkohol einige Male ausgekocht und die vereinigten Filtrate langsam eingedampft. Aus dem Rückstande entfernt man durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol und Wiedereindampfen die anorganischen Salze, die in geringer Menge dem Alkaloid hartnäckig anhaften. Schliesslich erhält man so eine schwach gelbliche, sirupartige Masse von eigentümlichem betäubendem Geruche, die auch bei langem Stehen über Schwefelsäure keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Löst man diese Masse in absolutem Alkohol und fügt dazu eine 10%ige absolut-alkoholische Lösung von Platinchlorid, so entsteht ein reichlicher, gelbbrauner, sehr voluminöser Niederschlag, der sich rasch absetzt. Zweckmässig filtriert man sogleich ab, und dampft das Filtrat langsam zur Sirupdicke ein: Schon während des Eindampfens bildet sich noch ein oft krystallinischer Niederschlag und beim Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol scheidet sich Alles ab, was mit Platinchlorid gefällt werden kann. Man wäscht die Niederschläge mit absolutem Alkohol aus, vereinigt die Filtrate, konzentriert durch Verdampfen und stellt zur weiteren Untersuchung einstweilen bei Seite.

Zunächst werden dann die erhaltenen Niederschläge in heissem Alkohol verteilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgeschiedene Schwefelplatin wird einige Male mit Alkohol ausgekocht, die Filtrate mit dem ersten vereinigt und langsam verdunstet. So hinterbleibt eine firnissartige, gelbliche Masse, die neben dem Alkaloid noch einen fettähnlichen Körper enthält, der ziemlich schwierig zu entfernen ist, weil er auch beim wiederholten Behandeln der Masse mit salzsaurem Wasser in geringen Mengen immer mit in Lösung geht.

Derselbe zeigt die Reaktionen des Cholesterins: Seine Lösung in Chloroform nimmt beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure kirsch-

rote Färbung an, während die Schwefelsäure grün fluoresciert. Er ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, und giebt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure rote Färbung. In der Wärme verflüssigt er sich zu öligen Tropfen, die beim Erkalten zu gitterförmigen Krystallen erstarren, die ziemlich beständig und nicht hygroskopisch sind. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol und Aceton, weniger leicht in Petroläther, und zeigen schwachsaure Reaktion.

Hat man nun durch wiederholtes Behandeln mit salzsaurem Wasser die Masse von diesem Körper befreit und behandelt schliesslich die absolut-alkoholische Lösung derselben mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtriert und dampft langsam ein, so erhält man das freie Alkaloid, das ich mit dem Namen Cynoglossin bezeichnen möchte, zunächst noch als firnissartige Masse von eigentümlich honigartigem Geruche, die an der Luft sehr rasch zerfliesst, begierig Kohlendioxyd absorbiert, aber beim Stehen über Schwefelsäure krystallinische Struktur annimmt.

Das Alkaloid löst sich in Wasser ausserordentlich leicht mit stark alkalischer Reaktion und entwickelt, mit Natriumhydroxyd behandelt, Ammoniak (kein Trimethylamin).

In verdünntem und absolutem Alkohol löst es sich ebenfalls sehr leicht, wird aber aus diesen Lösungen durch Aether in weissen Flocken ausgefällt, die sehr rasch zu einer sirupartigen Masse zerfliessen.

Ausserdem löst es sich leicht in Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer in Petroläther und ist unlöslich in Aether.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt das Cynoglossin zunächst zu einer braunen Flüssigkeit, verbrennt dann mit leuchtender Flamme unter Ausstossung von Dämpfen, wie beim Verbrennen von Haaren, und ist vollkommen ohne Rückstand flüchtig.

Wie schon oben bemerkt, zerfliesst es an der Luft sehr rasch und zieht begierig Kohlendioxyd an. Es löst sich dann unter schwachem Aufbrausen in salzsaurem Wasser.

Dampft man diese Lösung langsam zum Sirup ein und lässt unter dem Exsiccator erkalten, so schiessen daraus mehrere Centimeter lange farblose Nadeln des salzsauren Cynoglossins an, die sich häufig zu Büscheln vereinigen. Dieselben erscheinen in der Mitte etwas angeschwollen, an beiden Enden scharf zugespitzt und zerfliessen ebenfalls an der Luft sehr rasch. Die wässrige Lösung zeigt schwachsaure Reaktion und wird weder durch Natriumhydroxyd noch durch Natriumkarbonat oder Ammoniak gefällt. Auch lässt sich das Alkaloid der so behandelten Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform, Benzol etc. nicht entziehen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich in der Kälte leicht kaffeebraun, in der Wärme wird es schwarz.

Mit Vanadinschwefelsäure erfolgt dasselbe.

Konzentrierte Salpetersäure löst es farblos.

Mit den Alkaloidreagentien giebt es starke Niederschläge, die meist krystallinisch sind. So entsteht mit:

Phosphorwolframsäure blaugrüner Niederschlag, erst amorph, bald krystallinisch werdend.

Phosphormolybdänsäure: gelb-grüner, erst amorpher Niederschlag, rasch krystallinisch werdend.

Kaliumquecksilberjodid: lange Nadeln, schwefelgelb, löslich in Alkohol und Aether.

Kaliumwismutjodid: braunroter, schön krystallinischer Niederschlag.

Jodjodkalium: reichlicher Niederschlag, bestehend aus dunkelbraunen, öligen Tröpfchen.

Gerbsäure: amorpher, bräunlicher Niederschlag, nicht so stark wie die vorigen.

Goldchlorid: zitronengelber Niederschlag, aus zierlichen Würfelchen bestehend.

Platinchlorid: in wässriger Lösung kein Niederschlag. Dagegen entsteht in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Platinchloridlösung ein reichlicher, rehbrauner Niederschlag. Löst man diesen in Wasser, verdampft vorsichtig zum dicken Sirup und lässt auskrystallisieren, so erhält man schön ausgebildete Krystalle von gelbroter Farbe, die an der Luft bald feucht werden.

Herr Dr. Schwarzmann, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, hatte die Liebenswürdigkeit, diese Krystalle zu bestimmen und kam zu folgendem Resultat:

„Ihrem optischen Verhalten nach sind die Krystalle des Cynoglossin-Platinchlorids regulär. Sie lassen selbst bei beträchtlicher Dicke keine Doppelbrechung erkennen.

Die beobachteten Formen waren vorzüglich:

Das Oktaeder $0 = (111)$, meist tafelförmig nach der Auflagerungsfläche:

$$0 \text{ und } \infty 0 \infty = (100)$$

in Kombination, derart, dass das Oktaeder vorherrscht, der Würfel die Auflagerungfläche bildet und nur noch die zur Auflagerungsfläche parallele Würfelfläche entwickelt ist.

Das Rhombendodokaeder $\infty 0 = (110)$ allein oder mit dem Oktaeder kombiniert, wobei der Krystall tafelförmig nach der als Auflagerungsfläche dienenden Rhombendodokaederfläche entwickelt ist, liefern teils sechsseitige, teils rautenförmige Tafeln, welche den charakteristischen Winkel von $109\frac{1}{2}^{0}$ bezüglich $70\frac{1}{2}^{0}$ zeigen.

Eine Verschiedenheit in der Krystallform liess sich bei den von verschiedenen Pflanzen stammenden Alkaloidsalzen nicht erkennen, so dass auch hierin dieselben vollkommen übereinstimmen.

Da das freie Cynoglossin ebenso wie das Hydrochlorat ihrer ausserordentlichen Zerfliesslichkeit wegen, die kaum eine genaue Wägung gestattet, sich zur Elementaranalyse nicht eigneten, so wurden die Platindoppelverbindungen zu diesem Zwecke benutzt. Leider konnte ich wegen Mangel an Material nur die betr. Verbindungen der Alkaloide aus Cynoglossum und Anchusa der Analyse unterwerfen. Ich trocknete die Substanz bei 100 ° bis zur Gewichtsconstanz und führte die Verbrennung im beiderseits offenen Rohr und Schiffchen mit Kupferoxyd und vorgelegtem blankem Silberblech und Kupferspirale aus.

Ich erhielt so folgende Zahlen:

1. 0,1470 Cynoglossin-Platinchlorid aus Cynoglossum officinale lieferten:

0,0593 H_2O = 4,48 % H,
0,1017 CO_2 = 18,86 % C,
0,0484 Pt = 32,92 % Pt.

2. 0,3306 Cynoglossin-Platinchlorid aus Anchusa officinalis lieferten:

0,1281 H_2O = 4,30 % H,
0,2230 CO_2 = 18,38 % C,
0,1067 Pt = 32,27 % Pt.

	1.	2.	Mittel:
H	4,48	4,30	4,39 %,
C	18,86	18,38	18,62 %,
Pt	32,92	32,27	32,59 %.

Stickstoffbestimmungen konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Ich hoffe, diesbezügliche Mitteilungen folgen lassen und auch die Zusammensetzung der Alkaloide aus Echium und Symphytum angeben zu können, wenn ich grössere Mengen frischer Pflanzen verarbeiten werde. Denn um nur wenige Decigramme der Körper zu gewinnen, sind grosse Pflanzenmengen erforderlich, da der Gehalt der Pflanzen an Alkaloid sehr gering ist.

So lieferte ein Kilo frischer Pflanzen, die allerdings sehr wasserreich sind, von

Anchusa officinalis . . .	0,035.
Cynoglossum offic. . . .	0,022,
Echium vulgare	0,017,
Symphyt. offic.	0,021

reines salzsaures Cynoglossin.

Was nun die pharmakologische Wirkung des Cynoglossins betrifft, so haben meine diesbezüglichen Untersuchungen die seiner Zeit

von Diedülin, Setschenow, Hermann, Buchheim und Loos gemachten Beobachtungen vollauf bestätigt.

Das aus Cynoglossum, Anchusa und Echium dargestellte Alkaloid erwies sich durchaus als ein curarinartig wirkendes Gift; in allen Fällen konnte festgestellt werden, dass nur die Endigungen der motorischen Nerven gelähmt wurden, eine Lähmung des Zentralnervensystems dagegen nicht eintrat.

Nur das aus Symphytum dargestellte Alkaloid, das in seinem Aussehen und seinem Verhalten gegen Reagentien von den aus den übrigen Boragineen erhaltenen anscheinend nicht verschieden war, zeigte eine andere Wirkung, wie unten genauer angegeben. Ich möchte es deshalb mit dem Namen Symphyto-Cynoglossin bezeichnen.

Aus der grossen Anzahl von Versuchen will ich hier nur einige folgen lassen, und zwar für das Alkaloid aus jeder untersuchten Pflanze einen:

1. Alkaloid aus der gepulverten Wurzel von Cynoglossum offic. Versuch vom 3. Juni 1897.

Grüner, äusserst lebhafter Frosch, Tags zuvor eingefangen. Gewicht 12 g.

Drei Dosen von je 0,0079 g im Zeitraume von 2 Stunden injiziert, bleiben ohne Wirkung. 2 Stunden später wird eine Dosis von 0,0237 g auf einmal gegeben. Schon nach 12 Minuten erscheinen die vorderen Extremitäten sowie das linke Hinterbein gelähmt, während das rechte noch fest angezogen wird. 16 Minuten nach der Injektion ist die Lähmung fast vollständig. Auf Reiz erfolgen nur noch ganz schwache Zuckungen, nach wenigen Minuten hören auch diese auf. Der blossgelegte nervus ischiadicus wird bei einem Abstande der beiden Rollen von 20 cm der Wirkung des Induktionsstromes ausgesetzt: es erfolgt nicht die mindeste Kontraktion des Muskels, der dagegen für sich gereizt energisch antwortet. Zwei Stunden nach der Injektion sind die Lähmungserscheinungen wieder verschwunden.

2. Alkaloid aus frischen, blühenden Exemplaren von Anchusa offic. Versuch vom 3. Juni 1897.

Grüner, sehr lebhafter Frosch, Gewicht 21 g.

Zunächst wurde dem Tiere die arteria iliaca comm. sin. ohne Blutverlust unterbunden, die Wunde durch eine Naht geschlossen und zunächst zwei Dosen zu je 0,0099 g im Verlauf von 3 Stunden injiziert, ohne dass eine Wirkung zu beobachten war. Eine weitere Dosis von 0,0099 g erzeugt schwache Lähmungserscheinungen. Eine Stunde nach dieser letzten Injektion erfolgt eine neue zu 0,0198 g und schon nach 12 Minuten traten starke Lähmungserscheinungen auf. Auf den Rücken gelegt, vermag das Tier nicht mehr sich herumzudrehen. Das Herz schlägt 54 mal in der Minute. Die linke hintere Extremität erscheint zunächst noch der Willkür unterworfen, zeigt aber nach einiger Zeit ebenfalls Lähmungserscheinungen. Der nervus ischiadicus, an beiden Beinen blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 15 cm dem Induktionsstrome ausgesetzt, vermochte eine

Reaktion der zugehörigen Muskeln nicht auszulösen, während dieselben direkt gereizt energisch reagierten.

Vier Stunden nachher ist der Zustand am unterbundenen Beine noch unverändert, während am rechten die Muskelerregbarkeit bedeutend herabgesetzt erscheint. Hier erfolgen auch auf direkte Reize keine Kontraktionen mehr. Das Tier wurde am nächsten Tage tot aufgefunden.

3. Alkaloid aus frischem, blühendem Echium vulgare dargestellt. Versuch vom 3. Juni 1897.

Ziemlich grosser, äusserst lebhafter Frosch. Gewicht 37 g.

Dem Tier wird erst die art. iliaca comm. sin. unterbunden, die Wunde mit einer Naht geschlossen und nun zunächst zwei Dosen von je 0,0143 g im Zwischenraum von 1 Stunde 10 Minuten in den Rückenlymphsack injiziert. ½ Stunde nach der zweiten Injektion beginnen sich Lähmungserscheinungen zu zeigen: Die vorderen Extremitäten sind alsbald vollständig gelähmt, das rechte Hinterbein kann nur noch mit Mühe angezogen werden, während das unterbundene linke vollständig intakt geblieben ist. Auf den Rücken gelegt, vermag das Tier sich nicht mehr herumzudrehen. Da jedoch die Lähmungserscheinungen nach ¼ Stunde wieder schwächer wurden, so wurde eine weitere Dosis von 0,0286 g verabreicht und dadurch nach Verlauf von 13 Minuten vollständige und anhaltende Lähmung hervorgerufen, wobei aber das unterbundene Bein in keiner Weise beeinflusst erschien. Das Herz schlug 54 mal in der Minute.

Nun wurde noch der nervus ischiadicus an der gelähmten Extremität blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 25 cm durch den Induktionsstrom gereizt; es erfolgte keine Erregung des Muskels, der indes auf direkte Reizung lebhaft reagierte.

Noch am nächsten Tage waren die Lähmungserscheinungen fast unverändert, während am dritten Tage das Tier sich wieder ziemlich erholt hatte.

Hatten nun diese Versuche die curareartige Wirkung der aus Cynoglossum, Anchusa und Echium gewonnenen Alkaloide in deutlichster Form dargethan, so gaben die Versuche mit dem aus Symphytum hergestellten Alkaloide nicht das gleiche Resultat. Ich lasse hier einen folgen.

4. Alkaloid aus frischem, blühendem Symphytum. Versuch vom 21. November 1897.

Grüner, sehr lebhafter Frosch. Gewicht 11 g.

0,0218 g des salzsauren Alkaloids in den Rückenlymphsack injiziert, bewirken bereits nach 5 Minuten Lähmung der vorderen Extremitäten. Nach 6 Minuten ist das Tier kaum noch im Stande, sich zu bewegen, nur von Zeit zu Zeit erfolgt unter sichtlicher Anstrengung ein kleiner Sprung, bis nach Verlauf einer halben Stunde vollständige Lähmung eingetreten ist. Nun wurde der nervus ischiadicus blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 14 cm zunächst die Minimalzuckung des Muskels festgestellt. Bei der Reizung des Nerven zeigte sich nun, dass der Muskel auch vom Nerv aus erregt werden konnte, dass also hier eine Lähmung der motorischen

Nervenendigungen nicht vorlag. Nach Verlauf einer Stunde wurde die Probe wiederholt, wobei ein stärkerer Strom erforderlich war (Rollenabstand 7 cm), um dieselben Erscheinungen hervorzurufen. Am nächsten Morgen wurde das Tier tot vorgefunden.

Die angestellten Versuche beweisen also, dass die physiologische Wirkung der Alkaloide aus Cynoglossum, Anchusa und Echium vollkommen dieselbe ist, und da sie auch in ihrem chemischen Verhalten mit einander übereinstimmen, so darf man wohl annehmen, dass es sich bei diesen Pflanzen um ein und dasselbe Alkaloid, das Cynoglossin, handelt. Ob das Alkaloid aus Symphytum wirklich von den anderen verschieden ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen, zu deren Ausführung es vorläufig an Material fehlt.

Man könnte nun gegen die Auffassung des Cynoglossins als eines eigentümlichen Bestandteiles der untersuchten Boragineen Einwand erheben. Es ist nämlich nicht zu leugnen, dass das Cynoglossin in mancher Beziehung unverkennbare Aehnlichkeit mit einem im Tier- und Pflanzenreiche ziemlich verbreiteten basischen Körper, dem Cholin[1]), besitzt. Indes ergeben die nachstehend verzeichneten Unterscheidungsmerkmale aufs Deutlichste, dass das Cynoglossin mit dem Cholin nicht identisch sein kann.

Diese sind nämlich folgende:

1. Cholin wird von Gerbsäure nicht gefällt und unterscheidet sich dadurch beispielsweise von dem sonst sehr ähnlichen Neurin[2]). Cynoglossin giebt dagegen mit Gerbsäure in salzsaurer Lösung einen weisslichen, flockigen Niederschlag, wenn auch nicht so reichlich, wie mit anderen Gruppenreagentien. Mit Neurin kann dagegen das Cynoglossin auch nicht identisch sein, weil es mit Phosphorwolframsäure einen sehr reichlichen, erst amorphen, dann krystallinisch werdenden blaugrünen Niederschlag giebt, während Neurin durch dieses Reagenz gar nicht gefällt wird[3]).

2. Cholin-Platinchlorid besteht aus roten, sechsseitigen, monoklinen Tafeln[4]), deren Schmelzpunkt bei 232—233° C. liegt,

---

[1]) Litteratur darüber ist zu finden in: Julius Weiss: Ueber Cholin und verwandte Verbindungen. Inaug.-Dissert. Halle 1887.

Ferner in: Dr. J. Guareschi, Einführung in das Studium der Alkaloide. Deutsch von Dr. H. Kunz-Krause. Berlin 1897. S. 145.

[2]) Guareschi, l. c., S. 569.

[3]) Ibidem.

[4]) cf. Die krystallographische Bestimmung des Cholins: Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie von Dr. Naunyn und Dr. Schmiedeberg. XIX. Band. 1885. S. 88.

während die Platindoppelverbindung des Cynoglossins dem regulären System angehört und daher keine Spur von Doppelbrechung zeigt, ausserdem aber einen viel niedrigeren Schmelzpunkt bei **179—180°** zeigt.

3. Cholin liefert in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid eine Fällung von goldgelben Nadeln, Cynoglossin dagegen zeigt schön ausgebildete kleine Würfel.

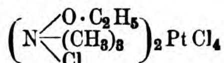
4. Cholin liefert mit starken Basen behandelt, Trimethylamin, das an seinem eigentümlichen Geruche sofort kenntlich ist — Cynoglossin dagegen Ammoniak.

5. Cholin ist relativ ungiftig und äussert erst in verhältnismässig grossen Dosen, die oft bis zu 0,1 g gesteigert werden müssen, bei Fröschen giftige Wirkungen, die allerdings auch curareartig sind [1]). Bei Cynoglossin dagegen genügt schon eine Dosis von 0,02 g zur Hervorrufung der Vergiftungserscheinungen und führt häufig den Tod des Tieres herbei.

6. Die Quecksilberdoppelverbindung des Cholins ist selbst in kochendem Wasser ausserordentlich schwer löslich [2]), während die des Cynoglossins frisch gefällt schon in kaltem Wasser, nach längerem Stehen aber doch in warmem Wasser sich mit Leichtigkeit auflöst.

7. Das freie Cholin ist unlöslich in Aether, ebenso in Chloroform [3]). Es wird durch beide Stoffe aus seiner Lösung in absolutem Alkohol abgeschieden. Cynoglossin verhält sich zwar Aether gegenüber in derselben Weise, löst sich aber mit Leichtigkeit in Chloroform.

8. Der prozentische Gehalt des Cholin-Platinchlorids berechnet sich nach der Formel:



$$\left(N \begin{matrix} \diagup O \cdot C_2H_5 \\ -(CH_3)_3 \\ \diagdown Cl \end{matrix}\right)_2 PtCl_4$$

folgendermafsen für:

C	19,49 %
H	4,54 %
Pt	31,60 %.

[1]) R. Böhm: Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muskarine. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie von Dr. Naunyn und Dr. Schmiedeberg. XIX. Band. 1885. S. 87 ff.

[2]) cf. L. Brieger: Ueber Ptomaine. 3 Bändchen. Berlin 1885/86. II. Bändchen, S. 52 ff.

[3]) Man findet über die Löslichkeit des Cholins in Chloroform die verschiedensten Angaben. Nach meinen Versuchen ist es in Chloroform vollständig unlöslich und wird durch dasselbe aus Lösungen in absolutem Alkohol abgeschieden.

Dagegen lieferte das Cynoglossin-Platinchlorid:

C 18,62 %
H 4,39 %
Pt 32,59 %.

Waren diese Unterschiede schon so charakteristisch, dass man berechtigt war, den Gedanken an die Identität der beiden Alkaloide aufzugeben, so schwand jeder Zweifel, als es mir gelang, die beiden Körper neben einander in den Extrakten aus den trockenen Wurzeln von Cynoglossum, Anchusa und Symphytum nachzuweisen. Von Echium konnte ich grössere Quantitäten trockener Wurzel nicht auftreiben.

Ich hatte die in oben angegebener Weise gereinigten Extrakte mit Sublimat behandelt, die Niederschläge zersetzt und schliesslich die Platindoppelverbindung des Cynoglossins ausgefällt, diese in warmem Wasser gelöst, eingedampft und der langsamen Krystallisation überlassen. Nach Verlauf von einigen Tagen hatten sich prachtvolle Krystalle gebildet, die aber nicht einheitlicher Natur waren. Denn neben den kleinen gelben, regulären Oktaedern des Cynoglossin-Platinchlorids, wie sie oben schon des Näheren beschrieben sind, zeigten sich, an Menge weit überwiegend, die grossen, übereinander geschobenen, tief orangeroten monoklinen Tafeln, die für das Cholin-Platinchlorid so charakteristisch sind.

Meine Hoffnung, aus den trockenen Wurzeln grössere Mengen Cynoglossin zur Ausführung von Elementaranalysen zu erhalten, war damit allerdings gescheitert, dafür hatte ich aber nun die Gewissheit, dass die beiden Körper nicht identisch sind.

Das Cynoglossin ist aber nicht der einzige giftige Bestandteil der in Rede stehenden Boragineen. Entfernt man nämlich aus dem Filtrate des Cynoglossin-Platinchlorid-Niederschlages das Platin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert, konzentriert das Filtrat und versetzt dann mit der fünffachen Menge Aether, so erhält man einen zweiten Körper, der ebenfalls starke physiologische Wirkungen äussert, die aber von denen des Cynoglossins verschieden sind.

Durch den Zusatz von Aether entsteht zunächst eine weissliche Trübung, die bei grösserem Aetherüberschuss immer stärker wird, bis sich schliesslich ein reichlicher, bräunlich weisser, flockiger Niederschlag bildet, der nach einigem Stehen zu einer sirupartigen, braungelben Masse zusammenfliesst, den Boden und die Wände des Gefässes bedeckend.

Löst man diese Masse in absolutem Alkohol auf, kühlt die Lösung auf etwa —20° ab, und versetzt mit einem starken Ueberschusse von Aether, so scheidet sich der Körper in nur noch schwach gelblich gefärbten Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzen, so dass man die überstehende Flüssigkeit gut abgiessen kann. Wiederholt man das Auflösen des Niederschlages in möglichst wenig absolutem Alkohol, Abkühlen der Lösung mittels einer Kältemischung auf —20° und Wiederausfällen der Substanz mit kaltem Aether einige Male, so erhält man diese schliesslich als rein weissen Niederschlag, der äusserst voluminös ist, und mit zunehmender Reinheit die ursprüngliche Leichtlöslichkeit in absolutem Alkohol immer mehr verliert, so dass man schliesslich längere Zeit kochenden Alkohol darauf einwirken lassen muss, um ihn in Lösung zu bringen.

Hat man auf diese Weise schliesslich einen rein weissen Niederschlag erhalten, so sammelt man denselben möglichst rasch auf einem Presstuche und entfernt durch scharfes Auspressen in einer ebenfalls stark gekühlten Presse den anhaftenden Aetheralkohol. Man muss dabei sehr darauf achten, dass die Temperatur nicht über 0° steigt, denn sonst ist es unmöglich, den Niederschlag vom Presstuche abzulösen, da derselbe zu einer weichen Masse zerfliesst, die durch die Poren des Presstuches hindurchgeht. Ausserdem muss man sehr scharf auspressen, da der Niederschlag den Aether sehr hartnäckig zurückhält. Beobachtet man alle diese Vorsichtsmafsregeln, so erhält man schliesslich den Körper, für welchen ich den Namen Consolidin vorschlage, als weisse, formlose, harte, spröde Stücke, die aber beim Liegen an der Luft und bei einer über 0° liegenden Temperatur sich alsbald bräunlich färben, feucht werden und zu einer schmierigen Masse zerfliessen. Giebt man aber die Stücke sofort in einen Exsiccator, so färben sie sich zwar auch bräunlich, behalten aber ihre feste, spröde Konsistenz bei.

Das Consolidin findet sich nicht nur in Symphytum officinale (ältere Bezeichnung „Consolida“ major), sondern auch in Echium vulgare, dann auch, allerdings in geringerer Menge, in Cynoglossum officinale und Anchusa officinalis.

Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, ist aber unlöslich in Aether, Chloroform und Petroläther.

Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt das Consolidin unter Ausstossung brenzlich riechender Dämpfe, bläht sich dann stark auf und verbrennt langsam aber vollständig.

Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung des Körpers giebt mit den allgemeinen Alkaloidreagentien starke Niederschläge. So entsteht mit:

Phosphormolybdänsäure: Gelblich grüner, amorpher Niederschlag.

Phosphorwolframsäure: Schmutzig weisser, amorpher Niederschlag.

Kaliumquecksilberjodid: Schmutzig weisser, amorpher Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, ebenso in Alkohol und Aether.

Kaliumwismutjodid: Orangegelber Niederschlag, amorph, im Ueberschusse löslich.

Jodjodkalium: Rotgelber Niederschlag, aus kleinen öligen Tröpfchen bestehend.

Quecksilberchlorid bewirkt in wässeriger Lösung keine Fällung. Dagegen entsteht in alkoholischer Lösung ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel alsbald wieder auflöst. Daher kommt es auch, dass sich das Consolidin bei der von mir befolgten Trennungsmethode nicht nur in dem durch Sublimat erzeugten Niederschlage, der auch das Cynoglossin enthält, findet, sondern auch in dem von diesem getrennten Filtrate, wie weiter unten ersichtlich ist. Ein Teil desselben hatte sich eben der lösenden Wirkung des überschüssigen Quecksilberchlorids entzogen und verblieb in dem entstandenen Niederschlage.

Platinsulfocyankalium: In konzentrierter Lösung grünlichgelber, amorpher Niederschlag.

Gerbsäure: Schmutzig gelbe, sehr reichliche amorphe Fällung. Auch alkoholische Galläpfeltinktur fällt in ähnlicher Weise, besonders beim Erwärmen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit schwach bräunlicher Färbung, die allmählich immer dunkler wird. In der Wärme schwärzt sich die Lösung, wobei sich der Körper unter Abscheidung dunkler Flocken zersetzt.

Erdmann's Reagens (konz. Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure) löst in der Kälte farblos. Beim Erwärmen wird die Lösung kaffee- bis dunkelbraun.

Fröhde's Reagens (konz. Schwefelsäure mit Natriummolybdat) löst erst farblos, wird dann in der Wärme bräunlich, dann schmutzig gelbgrün.

Konzentrierte Salpetersäure löst farblos. Nach dem Eindampfen verbleibt ein schwach gelblich gefärbter Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge befeuchtet, orangerot wird.

Vanadinschwefelsäure löst bräunlich mit einem Stich ins Violette, allmählich gelbbraun werdend.

Konzentrierte Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat gesättigt, färbt sich in Berührung mit dem Consolidin fast augenblicklich amethystfarben. Nach einiger Zeit bildet sich ein schmutzig rosenroter Niederschlag, aus mikroskopisch kleinen Stäbchen bestehend, der aber nach einigem Stehen mit der Färbung verschwindet.

Zinnchlorid löst erst rotgelb, allmählich bräunlich werdend.

Bleiacetat, sowohl neutrales als basisches, geben starke weisse Fällung, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure mit Kaliumbichromat gesättigt, färbt sich zunächst olivengrün, dann blaugrün, schliesslich hellblau.

Verreibt man das Consolidin mit etwas Rohrzucker und bringt dann konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so entsteht zunächst eine gelbrote Färbung, die nach einiger Zeit in braunrot und schwarz übergeht.

Erwärmt man die wässerige Lösung des Consolidins mit ammoniakalischer Silberlösung, so scheidet sich alsbald metallisches Silber ab.

Ebenso wird Goldlösung reduziert. Fügt man zu der alkalisch gemachten Lösung des Consolidins etwas Goldchlorid, so tritt beim Erwärmen Violettfärbung, dann Ausscheidung des Goldes ein.

Dagegen bleibt alkalische Kupferlösung unverändert, auch dann, wenn man die Consolidinlösung erst mit verdünnter Kalilauge einige Zeit kocht. Nur bei Verwendung konzentrierter Lauge, wobei sich Gelbfärbung der Flüssigkeit, sowie Ammoniakentwickelung bemerkbar machen, scheidet sich nach dem Zusatz von Kupfersulfat etwas rotes Kupferoxydul ab.

Auch alkalische Wismutlösung wird nicht verändert.

Kocht man dagegen das Consolidin einige Zeit mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so zeigt die nun gewonnene Flüssigkeit ein ganz anderes Verhalten. Ich will vorausschicken, dass sich aus der so behandelten Lösung nach dem Uebersättigen mit Natriumkarbonat durch Ausschütteln mit Chloroform ein alkaloidischer Körper gewinnen lässt, der später ausführlicher besprochen werden soll. Im Uebrigen verhält sich die Flüssigkeit nunmehr folgendermaſsen:

Fehling'sche Lösung wird nach kurzem Erhitzen mit derselben reduziert.

Nylander's Reagens (alkalische Wismutlösung) färbt sich nach kurzer Zeit dunkel und zeigt einen schwarzen Niederschlag.

Alkalische Quecksilberlösung wird ebenfalls sehr rasch reduziert.

Ammmoniakalische Silberlösung wird fast augenblicklich reduziert, nach kurzem Erwärmen bildet sich ein schöner Silberspiegel.

Erhitzt man die Flüssigkeit mit Bleiessig und etwas Ammoniak, so bildet sich eine gelbbräunliche Färbung und Fällung.

Alkalische Pikrinsäurelösung, mit der Flüssigkeit erwärmt, färbt sich blutrot, indem sie zu Pikraminsäure reduziert wird.

Macht man die Flüssigkeit mit Natriumacetat essigsauer, giebt dann etwas Phenylhydrazin hinzu und erwärmt eine Stunde im Wasserbade, so bildet sich ein reichlicher gelber Niederschlag von Glykosazon, der unter dem Mikroskop betrachtet, teilweise schön ausgebildete Nadelbüschel zeigt.

Versetzt man die Flüssigkeit mit zwei Volumen konzentrierter Schwefelsäure und schichtet darüber einige Tropfen alkoholischer Thymollösung, so bildet sich an der Berührungsfläche eine prachtvoll johannisbeerrot gefärbte Zone, die langsam von oben her kornblumenblau wird.

Das Consolidin spaltet also offenbar bei der Behandlung mit Säuren Glykose ab, ist demnach Alkaloid und Glykosid zugleich, ein sogenanntes Glykoalkaloid, wie z. B. das Solanin, mit dem es auch sonst einige Aehnlichkeit hat.

Die Ausbeute an Consolidin ist nur sehr gering und beträgt aus 1 kg frischer Pflanzen von

Cynoglossum offic. . . .	0,0054 g
Anchusa offic.	0,0094 „
Echium vulg.	0,0110 „
Symph. offic.	0,0171 „

Sie wird allerdings bei einer Wiederholung der Darstellung reichlicher ausfallen.

Die physiologische Wirkung des Consolidins äussert sich bei Fröschen von etwa 12 g Gewicht nach Dosen von nicht unter 0,03 g zunächst in gesteigerter Erregbarkeit, welcher eine oft langanhaltende Lähmung des Zentralnervensystems nachfolgt, die häufig den Tod des Tieres herbeiführt.

Nachstehend folgen einige Versuche:

1. Glykosid aus Echium vulg. Versuch vom 15. März 1898.

Grüner Frosch, sehr lebhaft, frisch eingefangen. Gewicht 13 g.

Das Tier erhält 0,0325 g der Substanz in wässeriger Lösung in den Rückenlymphsack injiziert. 15 Minuten später zeigt sich neben starker Schleimsekretion erschwerte Atmung und gesteigerte Erregbarkeit. Das Tier richtet sich in Zwischenräumen von je 1 Minute in die Höhe, wobei krampfhafte Bewegungen des Nackens und der vorderen Extremitäten auftreten. Dieser Zustand dauert ½ Stunde, dann macht sich eine allmählich stärker werdende Lähmung der hinteren Extremitäten bemerkbar, die eine Stunde nach der Injektion fast vollständig ist, während die vorderen Extremitäten ziemlich intakt geblieben sind. Dagegen rufen Reize noch heftige Reflexbewegungen des ganzen Körpers hervor. Die Atmung ist sehr verlangsamt. Eine Viertelstunde später sind die Lähmungserscheinungen etwas im Abnehmen begriffen, so dass das Tier noch 0,0163 g injiziert erhält, worauf nach Verlauf von 12 Minuten vollständige Lähmung eintritt.

25 Minuten nach der zweiten Injektion wurde der nervus ischiadicus blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 20 cm, bei welchem der Muskel eben noch auf den elektrischen Strom reagierte, gereizt: es erfolgten starke Kontraktionen des zugehörigen Muskels.

Die Nervenendigungen waren also noch intakt und die beobachteten Erscheinungen von einer Lähmung des Zentralnervensystems abzuleiten. 15 Stunden nach der Injektion hatte sich das Tier wieder allmählich erholt.

2. Glykosid aus Symphyt. offic. Versuch vom 18. März 1898.

Grüner, sehr lebhafter Frosch. Gewicht 9 g.

Derselbe erhält 0,0377 g des Körpers in wässeriger Lösung unter die Rückenhaut injiziert.

Zunächst zeigt sich gesteigerte Erregbarkeit, bis eine Stunde nach der Injektion die ersten Lähmungserscheinungen auftreten. Das Tier vermag nicht mehr zu springen und bewegt sich nur noch kriechend weiter, die hinteren Extremitäten mit Anstrengung anziehend. Dieser Zustand hält eine Stunde an, worauf, um die Lähmung vollkommen zu machen, eine weitere Dosis von 0,0188 gegeben wird. 1 Stunde 20 Minuten nachher werden die Lähmungserscheinungen stärker und nach weiteren 40 Minuten ist das Tier nicht mehr fähig, sich zu bewegen, reagiert auch nicht mehr auf äussere Reize. Jetzt wird der nervus ischiadicus blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 26,5 cm, bei dem der Muskel selbst eben noch reagiert, der Einwirkung des Induktionsstromes ausgesetzt: es erfolgen heftige Kontraktionen des Muskels.

Es ist also auch in diesem Falle zentrale Lähmung vorhanden.

Auch am nächsten Tage erscheint das Tier noch vollkommen gelähmt. Die Muskeln reagieren bei direkter Reizung mit dem Induktionsstrome nur noch schwach, kontrahieren sich aber kräftig, wenn die sie beherrschenden motorischen Nerven gereizt werden. Dieser Zustand hält unverändert an, bis das Tier am dritten Tage nach der Injektion tot vorgefunden wird. Das Herz stand in schwacher Diastole still.

3. Glykosid aus Cynogloss. offic. Versuch vom 19. März 1898.

Sehr lebhafter grüner Frosch. Gewicht 12 g.

Das Tier erhält 0,03 g in wässeriger Lösung in den Rückenlymphsack injiziert. ¾ Stunden nachher scheinen die Bewegungen langsamer und schwerfälliger zu werden, nachdem zunächst eine Periode gesteigerter Erregbarkeit, die sich in unruhigem Hin- und Herbewegen äusserte, vorausgegangen war. Eine weitere Wirkung war bis zum Abend desselben Tages (7 Stunden nach der Injektion) nicht zu bemerken. 37 Stunden später wird das Tier mit ausgestreckten Hinterbeinen, vollständig gelähmt, aber noch lebend vorgefunden. Die vorderen Beine sind krampfhaft angezogen. Nun wurde der nervus ischiadicus blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 31 cm, bei dem der Muskel eben noch schwach reagierte, der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt: Der Muskel kontrahierte sich in energischer Weise, bedeutend stärker als bei direkter Reizung. Das Tier lebte noch 1½ Tage, ohne dass die Lähmungserscheinungen irgendwie nachgelassen hätten. Erst am 4. Tage nach der Injektion verendete es. Auch kurz nach seinem Tode erwiesen sich die Nervenendigungen noch intakt. Der Wadenmuskel liess sich vom Nerven aus noch kräftig erregen bei einem Rollenabstande von 17 cm, bei dem der Muskel selbst seine Minimalzuckung zeigte.

4. Glykosid aus Anchusa offic. Versuch vom 19. März 1898.

Lebhafter grüner Frosch. Gewicht 12 g.

Das Tier bekommt 0,0375 g in neutraler Lösung in den Rückenlymphsack injiziert. ¾ Stunden nachher macht sich eine gesteigerte Erregbarkeit bemerkbar, die sich in unruhigem Hin- und Herbewegen und Schreien bei Berührungen äussert. Lähmungserscheinungen wurden zunächst nicht beobachtet. Dieser Zustand war 7 Stunden nach der Injektion unverändert, so dass die Beobachtung unterbrochen wurde. 37 Stunden später wurde das Tier vollkommen gelähmt vorgefunden. Freiwillige Bewegungen fanden nicht mehr statt und auf Reize wurde kaum noch reagiert. Nun wurde der nervus ischiadicus blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 31 cm, bei welchem der Muskel seine Minimalzuckung zeigte, der Wirkung des Induktionsstromes ausgesetzt. Es erfolgten starke Streckungen der ganzen Extremität, ein Zeichen, dass auch hier eine Lähmung des Zentralnervensystems eingetreten war.

Diese Versuche zeigen also, dass das Consolidin lähmend auf das Zentralnervensystem einwirkt, während die Endigungen der peripheren Nerven nicht beeinflusst werden, und dass diesem Zustande eine Periode gesteigerter Erregbarkeit vorausgeht.

Möglicher Weise ist das Consolidin der Körper, den Marmé und Creite bei ihren Versuchen in Händen gehabt haben. Da sie die Darstellungsmethode desselben nicht angaben, so lässt sich dies nicht sicher feststellen. Dagegen kann es nicht die Substanz sein, die Schlagdenhauffen und Reeb isoliert hatten, da er in Chloro-

form unlöslich ist, und diese das wirksame Prinzip durch Ausschütteln der Extraktlösung mit Chloroform darstellten. Nun liefert aber das Consolidin bei der Behandlung mit Salzsäure neben Glykose ein Alkaloid, das sich durch Chloroform aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ausschütteln lässt, das aber auch vorgebildet in den Pflanzen vorhanden ist. Dieses Alkaloid ist zweifellos der Körper, mit dem die Letztgenannten operiert haben, wie dies weiter unten noch gezeigt werden wird.

Das Filtrat vom Sublimatniederschlage ist, wie bereits erwähnt, keineswegs frei von alkaloidischer Substanz.

Entfernt man das Quecksilber durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Flüssigkeit, filtriert, neutralisiert mit Salzsäure, filtriert wiederum, dampft zur Trockne ein und behandelt den Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol, so erhält man eine Lösung, die nach dem Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen mit Wasser bei Zusatz der Gruppenreagentien noch starke Niederschläge liefert.

Ich übersättigte die wässrige Lösung zunächst mit Natriumkarbonat und schüttelte dann so lange mit Chloroform aus, als dieses noch etwas aufnahm.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Entfärben mit Tierkohle erhielt ich dann eine gelbliche Masse von schwach alkalischer Reaktion und eigentümlich betäubendem Geruche, die an der Luft zerfliesst und über Schwefelsäure zu einem harten spröden Firnis eintrocknet.

Dieses Alkaloid, dem ich den Namen Consolicin geben möchte, löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und warmem Essigäther, auch in Methylalkohol, schwer in kaltem Benzin, leichter in der Wärme, ist aber unlöslich in Aether und Petroläther.

Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es erst zu einer farblosen Masse, die allmählich bräunlich, dann schwarz wird, und unter Ausstossung brenzlich riechender Dämpfe und starkem Aufblähen verbrennt.

In der Hoffnung, das Alkaloid auf diese Weise rein und krystallinisch zu erhalten, fällte ich die alkoholische Lösung desselben mit alkoholischem Platinchlorid; es entstand nur eine geringe Fällung, die aber bei näherer Untersuchung sich als alkaloidfrei erwies. Dagegen war in dem Filtrate, das durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit worden war, das Alkaloid enthalten, dessen salzsaure

Verbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch zurückblieb.

Das salzsaure Consolicin bildet vollkommen farblose, vier- und sechsstrahlige Sterne, die oft in schönen Wachstumsformen zu federförmigen Gebilden vereinigt waren, an der Luft aber rasch zerflossen. Dieselben lösten sich leicht in Wasser mit schwach saurer Reaktion, ebenso in verdünntem und absolutem Alkohol. Mit den Gruppenreagentien giebt das Consolicin starke Niederschläge, und verhält sich im Ganzen fast ebenso wie das Consolidin, unterscheidet sich aber von diesem besonders durch die Löslichkeit in Benzol und Chloroform, sowie durch sein Krystallisationsvermögen.

Vom Cynoglossin unterscheidet sich das Consolicin vornehmlich dadurch, dass es mit Kaliumquecksilberjodid weisslich und amorph gefällt wird, ferner weder durch Sublimat noch durch Platinchlorid selbst aus alkoholischer Lösung niedergeschlagen werden kann.

Ganz dasselbe Verhalten zeigt auch das aus dem Consolidin durch Behandlung mit Säuren abgeschiedene alkaloidische Spaltungsprodukt, das man durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform erhalten kann.

Diese beiden Alkaloide sind also identisch und die Frage ob das Consolicin schon vorgebildet in den Pflanzen vorhanden ist, oder erst bei der Darstellung aus dem Consolidin abgespalten wurde, ist wohl in ersterem Sinne zu beantworten. Denn ich konnte dasselbe auch aus den Presssäften frischer Pflanzen isolieren, bei denen eine Behandlung mit Säuren gar nicht stattgefunden hatte, eine etwaige Zersetzung des Consolidins also ausgeschlossen war.

Die Ausbeute an Consolicin war übrigens sehr gering. Ich erhielt aus einem Kilo frischer blühender Pflanzen von

Cynogl. offic.	0,0017 g
Anchusa offic.	0,0019 „
Echium vulg.	0,0056 „
Symphyt. offic.	0,0095 „

reinen salzsauren Consolicins, wenn auch ohne Zweifel die Ausbeute bei einer Wiederholung der Darstellung reichlicher ausfallen wird.

Die Consolicin-Alkaloide aus den verschiedenen von mir untersuchten Pflanzen stimmen ebenso wie in ihrem chemischen Verhalten, auch in ihrer physiologischen Wirkung, vielleicht mit einziger Ausnahme des aus Anchusa gewonnenen, mit einander überein.

Die Wirkung des Consolicins ist eine auf das Zentralnervensystem gerichtete und zwar eine viel intensivere als die des Consolidins. Schon Dosen, die nur den dritten Teil derjenigen betrugen, die von Consolidin nötig waren, bewirkten in weit kürzerer Zeit eine Lähmung des Zentralnervensystems, ohne dass dabei, abgesehen von dem aus Anchusa gewonnenen Alkaloide, die peripheren Nervenendigungen paralysiert wurden.

Ich lasse die Versuche hier folgen:

1. Alkaloid aus Cynogloss. offic. Versuch vom 19. März 1898.

Grüner, sehr lebhafter Frosch. Gewicht 11 g.

Das Tier erhält 0,011 g des salzsauren Alkaloids in den Rückenlymphsack injiziert. 10 Min. nach der Injektion zeigen sich die ersten Lähmungserscheinungen, begleitet von gesteigerter Erregbarkeit. Bei geringen Reizungen erfolgen heftige Zuckungen am ganzen Körper, die allmählich schwächer werden, bis 35 Min. nach der Injektion vollständige Lähmung eingetreten ist. Jetzt wurde der nervus ischiadicus blossgelegt, und bei einem Rollenabstande von 17 cm, bei welchem der Muskel seine Minimalzuckung zeigte, der Wirkung des Induktionsstromes ausgesetzt: es erfolgte eine kräftige Kontraktion des Muskels, verbunden mit energischer Streckung der ganzen Extremität. Es war also zentrale Lähmung vorhanden, während die peripheren Nervenendigungen intakt geblieben waren. Das Tier erholte sich wieder nach einigen Stunden und zeigte nur noch eine gewisse Schwerfälligkeit in seinen Bewegungen.

2. Alkaloid aus Echium vulgare. Versuch vom 21. März 1898.

Grüner, lebhafter Frosch. Gewicht 11 g.

Derselbe erhält 0,009 g salzsaures Consolicin unter die Rückenhaut injiziert. Zunächst machte sich gesteigerte Reflexerregbarkeit bemerklich, indem bei der geringsten Erschütterung unruhiges Aufspringen erfolgt. 40 Min. nach der Injektion zeigen sich die ersten Lähmungserscheinungen, die immer stärker werden und nach weiteren 35 Minuten ihren Höhepunkt erreichen. Nach Blosslegung des nervus ischiadicus zeigt sich, dass der zugehörige Muskel, der bei einem Rollenabstande von 31 cm eben noch reagiert, bei Reizung des Nerven energisch kontrahiert wird, so dass heftige Streckungen der ganzen Extremität erfolgen.

Die Lähmungserscheinungen bleiben drei Tage lang bestehen. Ausserdem macht sich eine gesteigerte Reflexerregbarkeit bemerklich, die sich darin äussert, dass das Tier, das sonst unbeweglich mit ausgestreckten Extremitäten daliegt, auf geringe Reize hin in heftige Zuckungen gerät. Als das Tier am vierten Tage anscheinend tot vorgefunden wurde, zeigte ein erneuerter Versuch, dass der Muskel vom Nerven aus noch erregt werden konnte. Nach der Durchschneidung des Nerven zeigte der zentrale Stumpf auf Reizung durch den Induktionsstrom keinerlei Reaktion, während bei Reizung des peripheren Teiles heftige Streckung der Extremität erfolgte. Bei Blosslegung des Herzens sah man, wie dieses noch ganz schwache Kontraktionen machte (14 in der Minute).

3. Alkaloid aus Symphyt. offic. Versuch vom 22. März 1898.

Lebhafter grüner Frosch. Gewicht 7 g.

Das Tier erhält 0,0075 g salzsaures Consolicin in den Rückenlymphsack injiziert. Wiederum zeigt sich erst gesteigerte Erregbarkeit und 2 Stunden nach der Injektion traten die ersten Lähmungserscheinungen auf, die immer stärker werden, bis nach Verlauf von weiteren 40 Min. die Lähmung vollkommen ist. Der nervus ischiadicus wurde nun blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 23 cm, bei dem der Muskel eben noch reagierte, der Wirkung des Induktionsstromes ausgesetzt: es erfolgte kräftige Kontraktion des Muskels. Nach drei Stunden hatte das Tier sich wieder ziemlich erholt.

Diese Versuche ergaben also, dass das salzsaure Consolicin aus Cynoglossum, Echium und Symphytum in Dosen von 0,0075 — 0,011 g bei Fröschen von 7 — 11 g Lähmung des Zentralnervensystems bewirkt. Etwas anders verlief der Versuch mit dem Alkaloid aus Anchusa offic., das in chemischer Beziehung vollkommen dem der anderen Pflanzen entsprach.

4. Alkaloid aus Anchusa offic. Versuch vom 18. März 1900.

Sehr lebhafter grüner Frosch. Gewicht 7 g.

Derselbe erhält 0,011 g der Substanz unter die Rückenhaut injiziert. Schon 10 Min. nach der Injektion beginnen die Lähmungserscheinungen aufzutreten und nach weiteren 5 Minuten ist die Lähmung nahezu vollständig. Das Tier antwortet auf Reize nur durch schwache Zuckungen und ist im übrigen vollkommen unbeweglich. Nun wurde der nervus ischiadicus blossgelegt und bei einem Rollenabstande von 14,5 cm, bei dem der Muskel seine Minimalzuckung zeigte, der Wirkung des Induktionsstromes ausgesetzt: Der Muskel zeigte keine Spur von Kontraktion. Die Lähmung war 6 Stunden nach der Injektion noch vollkommen erhalten. Dabei war eine stark gesteigerte Reflexerregbarkeit zu bemerken, indem das Tier auf schwache Reize hin in heftiges Zucken geriet. Am folgenden Tage hatte sich das Tier bis auf eine gewisse Schwerfälligkeit in den Bewegungen wieder ziemlich erholt.

Man sieht, dass bei diesem Tiere unstreitige Curare-artige Lähmung der peripheren Nervenendigungen eingetreten war. Es wäre möglich, dass bei diesem sehr kleinen Tiere, das bereits 10 Min. nach der Injektion starke Vergiftungserscheinungen gezeigt hatte, die Dosis zu hoch gegriffen war, und neben der deutlich nachgewiesenen Curare-Wirkung auch noch Lähmung des Zentralnervensystems bestand, wie z. B. auch Eucain B. in kleinen Dosen Lähmung des Zentralnervensystems bewirkt, zu der sich nach grösseren Gaben noch Lähmung der peripheren Nervenendigungen hinzugesellt.

Jedenfalls haben aber die vorhergehenden Versuche gezeigt, dass Cynoglossum offic., Echium vulgare und Symphyt. offic. Consolicin enthalten, welches auf Frösche eine dem Consolidin ähnliche Wirkung ausübt. Während dieses aber bei Tieren von 10 — 15 g in Dosen von

ca. 0,03 g meist erst nach Verlauf mehrerer Stunden die Vergiftungserscheinungen hervorruft, kleinere Dosen dagegen ohne Wirkung bleiben, genügt vom Consolicin schon der dritte Teil, um in weit kürzerer Zeit vollkommene Lähmung des Zentralnervensystems zu erzeugen.

Wenn man sich nun erinnert, dass Schlagdenhauffen und Reeb das giftige Prinzip aus Cynoglossum offic. und Echium vulg. zu erhalten suchten, indem sie die alkoholischen Auszüge der Pflanzenteile mit Chloroform ausschüttelten, so wird man wohl annehmen können, dass diese Forscher bei diesem Verfahren das Consolicin erhalten haben und deshalb bei der Feststellung der physiologischen Wirkung zu anderen Resultaten kommen mussten, als Diedülin, Setschenow, Hermann, Buchheim und Loos.

Ich habe bereits oben, S. 518, angegeben, dass sich das Consolidin bei der von mir befolgten Trennungsmethode auch in dem Filtrate vom Sublimatniederschlage findet und auch den Grund dafür angeführt. Man erhält es daraus, nachdem das Consolicin in der beschriebenen Weise entfernt worden ist, folgendermafsen:

Die mit Chloroform ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit wird zunächst mit Salzsäure neutralisiert, dann auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und zur Abscheidung der anorganischen Salze mit absolutem Alkohol behandelt. Die so gewonnene Lösung dampfte ich noch einmal ein, nahm sie dann wieder mit möglichst wenig absolutem Alkohol auf und fällte sie jetzt mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid.

Ich filtrierte von dem verhältnismässig unbedeutenden Niederschlage ab, befreite das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Platin, konzentrierte dann durch Eindampfen und versetzte die stark abgekühlte Flüssigkeit mit einem reichlichen Ueberschusse von Aether.

Der gelbbraune, flockige Niederschlag setzt sich rasch zu Boden und wird, nachdem die überstehende Flüssigkeit durch Abgiessen entfernt ist, in warmem absolutem Alkohol wiederum gelöst und abermals nach dem Abkühlen auf -20^{0} durch reichlichen Aetherzusatz ausgefällt. Nachdem das Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether 4—5 mal wiederholt worden war, erhielt ich schliesslich das Consolidin als rein weissen Niederschlag, der durch scharfes Abpressen von dem hartnäckig anhaftenden Aether befreit, unter dem Exsiccator sich zwar etwas bräunlich färbt und etwas weich wird, dann aber nach längerem Stehen in eine harte spröde Masse sich verwandelt, welche die oben, S. 517, angegebenen Eigenschaften besitzt.

Der verhältnismässig geringe Niederschlag, der mit Platinchlorid in der alkoholischen Flüssigkeit entstanden war, enthält nun noch Spuren eines Alkaloides, das von Cynoglossin und Consolicin verschieden ist. Von ersterem unterscheidet es sich durch seine lähmende Wirkung auf das Zentralnervensystem, von letzterem durch sein Verhalten gegen die Gruppenreagentien.

So liefert es mit:

Kaliumquecksilberjodid einen grünlich gelben, aus kleinen Würfelchen bestehenden Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels, sowie in Alkohol und Aether löslich ist.

Kaliumwismutjodid erzeugt einen orangegelben, aus morgensternförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag.

Jodjodkalium eine grüngelbe, amorphe Fällung.

Sublimat einen weissen Niederschlag, der im grossen Ueberschusse des Fällungsmittels sich wieder löst.

Gerbsäure eine sehr reichliche, schmutzig weisse Fällung.

Die Menge dieses Körpers war sehr gering und betrug in den vier untersuchten Pflanzen für je 1 Kilo derselben kaum mehr als 0,001 g. Von dem aus Echium vulgare gewonnenen Alkaloide hatte ich indes gerade noch so viel, um einen physiologischen Versuch damit anstellen zu können.

0,024 g desselben wurden einem 17 g schweren Frosche unter die Rückenhaut injiziert. 10 Min. nachher traten Lähmungserscheinungen auf, die immer stärker wurden, bis das Tier 1 Stunde 20 Minuten nach der Injektion vollständig gelähmt ist. Durch Reizung des nervus ischiadicus mittels des elektrischen Stromes wird Lähmung des Zentralnervensystems konstatiert. 2 Stunden später hat das Tier sich wieder erholt.

Ob man es hier noch mit einem besonderen Alkaloid zu thun hat, oder ob dasselbe mit dem in Symphyt. offic. gefundenen Symphyto-Cynoglossin identisch ist, muss ich bei der Geringfügigkeit der mir zu Gebote stehenden Menge dahingestellt sein lassen.

Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse.

Zur besseren Uebersicht will ich zunächst die Methode der Darstellung und Trennung der einzelnen von mir untersuchten Bestandteile schematisch angeben, wie sie sich bei einer Wiederholung am besten bewährt hat:

Herstellung alkoholischer Pflanzenextrakte.

Behandeln derselben mit absolutem Alkohol, eindampfen, mit Wasser aufnehmen, mit Ammoniak und Bleiessig fällen. Filtrat eindampfen, mit absolutem Alkohol aufnehmen, wieder eindampfen, mit Wasser aufnehmen, entbleien. Filtrat eindampfen, mit absolutem Alkohol aufnehmen (wiederholt).

Fällen mit alkoholischer Sublimatlösung:

Sublimat-Niederschlag:
In warmem Alkohol verteilt mit Schwefelwasserstoff zersetzen. Filtrat eindampfen, mit absolutem Alkohol aufnehmen (wiederholt).

Fällen mit alkohol. Platinchlorid:

Platin-Nied.-schlag:
In warmem Alkohol verteilt m. Schwefelwasserstoff zersetzen. Filtrat eindampfen, mit absolutem Alkohol aufnehmen, wieder eindampfen: salzsaures Cynoglossin bezw. Symphyto-Cynoglossin.

Platinfiltrat
Vom Platin befreien durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtrat konzentrieren, Abkühlen auf —20°, Fällen mit kaltem Aether. Niederschlag in kochendem Alkohol wieder lösen, nach dem Abkühlen auf —20° wieder mit Aether fällen (einige Male wiederholen): Glykosid Consolidin.

Sublimat-Filtrat:
Durch Einleiten von Ammoniak vom Quecksilber befreien, Filtrat neutralisieren, eindampfen, mit absolutem Alkohol aufnehmen, eindampfen, in Wasser lösen, mit Natriumkarbonat übersättigen und mit Chloroform ausschütteln:

Chloroform-Lösung:
Verdunsten, mit Wasser aufnehmen, vom Ungelösten abfiltrieren und verdampfen: Consolicin.

Rest:
Mit Salzsäure neutralisieren, eindampfen, mit absolutem Alkohol aufnehmen (wiederholt), dann mit alkoholischem Platinchlorid fällen:

Platin-Nied.-schlag:
Enthält anorg. Salze und Spuren eines anscheinend von Cynoglossin und Consolicin verschiedenen Alkaloids.

Platinfiltrat:
Mit Schwefelwasserstoff vom Platin befreien, Filtrat konzentrieren, auf —20° abkühlen, mit Aether fällen. Niederschlag wie oben durch wieder holtes Auflösen in heissem Alkohol und Wiederausfällen in der Kälte mit Aether reinigen: Glykosid Consolidin.

Um die Unterschiede der einzelnen Bestandteile übersichtlich hervortreten zu lassen, habe ich ihr Verhalten in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

	Alkaloid Cynoglossin (krystallinisch)	Glyko-Alkaloid Consolidin (amorph)	Alkaloid Consolicin (krystallinisch)
Verhalten gegen Lösungsmittel.			
Absolut. Alkohol	leichtlöslich	schwerlöslich	schwerlöslich
Chloroform	leichtlöslich	fast unlöslich	leichtlöslich
Benzol	leichtlöslich	schwerlöslich	leichtlöslich
Aether	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Petroläther	schwerlöslich	unlöslich	unlöslich
Amylalkohol	löslich	löslich	löslich

	Alkaloid Cynoglossin (krystallinisch)	Glyko-Alkaloid Consolidin (amorph)	Alkaloid Consolicin (krystallinisch)
	Farb-Reaktionen.		
Konz. Schwefelsäure	kaffeebraun	bräunlich	gelbrot
Konz. Schwefelsäure u. molybdäns. Natr.	farblos	erst farblos, dann bräunlich und gelbgrün	erst blaugrün, dann farblos
Konz. Schwefelsäure u. vanadins. Ammon.	kaffeebraun	bräunlich violett, dann gelbbraun	farblos
Konz. Schwefelsäure u. Kaliumpermanganat	violett	violett, dann rosagefärbter Niederschlag	wie Consolidin
Konz Schwefelsäure u. Kaliumbichromat	erst oliv, dann blaugrün	wie Cynoglossin	wie Cynoglossin
Konz. Salpetersäure	farblos	farblos	farblos
	Fällungs-Reaktionen.		
Phosphormolybdänsäure	gelbgrün, kryst.	gelbgrün, amorph	grünlich weiss, amorph
Phosphorwolframsäure	blaugrün, kryst.	schmutzig weiss, amorph	bläulich weiss, amorph
Kaliumquecksilberjodid	zitronengelb, kryst.	schmutzig weiss, amorph	schmutzigweiss, amorph
Kaliumwismutjodid	braunrot, kryst.	orange, amorph	orange, amorph
Jodjodkalium	dunkelbraun, ölige Tropfen	orange, ölige Tropfen	wie Consolidin
Sublimat (alkohol. Lös.)	weiss, kryst.	weiss, amorph, im Uebersch. lösl.	nichts
Platinchlorid (alkohol. Lösung)	rehbraun, kryst.	auf Aetherzusatz hellbraun	nichts
Gerbsäure	bräunlich, schwach	starker weissl. Niederschlag	weisslich amorph
Pikrinsäure	nichts	nichts	nichts
Zinnchlorid	farblos	rotgelb, dann bräunlich	farblos
Bleiacetat	nichts	weiss, im Uebersch. lösl.	weiss, im Uebersch. lösl.
Bleiessig	nichts	weiss, im Uebersch. lösl.	desgl.
Ammon. Silberlösung	nichts	reduziert	nichts
Goldlösung	zitronengelb, kryst.	grünl. gelb, in alkal. Lösung reduziert	grünlich gelb, amorph
Fehling'sche Lösung	nichts	reduziert nach Behandl. mit Säuren	nichts

Die vorstehenden Untersuchungen haben also kurz folgende Resultate ergeben:

1. In Cynoglossum offic., Anchusa offic. und Echium vulgare ist ein Alkaloid Cynoglossin enthalten, dessen Hydrochlorat krystallinisch ist und mit Sublimat und Platinchlorid krystallinische Doppelverbindungen eingeht, die auch zu seiner Reindarstellung benutzt worden sind. Die Wirkung des Cynoglossins ist eine curareartige, indem es die peripheren Nervenendigungen lähmt.

2. Symphytum offic. enthält ein Alkaloid Symphyto-Cynoglossin, das in seinem chemischen Verhalten keine Verschiedenheit vom Cynoglossin erkennen liess, aber eine andere Wirkung besitzt, indem es das Zentralnervensystem lähmt.

3. Neben Cynoglossin und Symphyto-Cynoglossin enthalten die genannten Pflanzen auch noch Cholin, das besonders reichlich in den getrockneten Wurzeln vorhanden zu sein scheint.

4. Die vier untersuchten Boragineen enthalten ein Glykosid Consolidin, welches zugleich die Eigenschaften eines Alkaloides besitzt und mit Säuren behandelt in Glykose und Consolicin zerfällt. Die Wirkung des Consolidins ist eine das Zentralnervensystem lähmende.

5. Das Spaltungsprodukt des Consolidins, das Consolicin, ebenfalls ein Alkaloid, findet sich in den vier untersuchten Pflanzen auch präformiert. Seine Wirkung ist, vielleicht mit einziger Ausnahme des aus Anchusa offic. gewonnenen, eine das Zentralnervensystem lähmende und etwa dreimal stärker, als die des Consolidins. Seine salzsaure Verbindung konnte ebenfalls in krystallinischer Form dargestellt werden.

Durch das Vorhandensein dieser Körper nebeneinander erklären sich die differierenden Resultate der verschiedenen Autoren, die sich bis jetzt mit der Untersuchung dieser Pflanzen beschäftigt haben:

Diedülin, Setschenow, Hermann, Buchheim und Loos, sowie neuerdings Drescher haben bei ihren Versuchen mit dem Extrakte bezw. dem unreinen Alkaloid wohl hauptsächlich Cynoglossin in Händen gehabt und mussten natürlich zu anderen Resultaten gelangen, als C. v. Schroff, Marmé und Creite, sowie Schlagdenhauffen und Reeb, die ohne Zweifel Consolidin bezw. Consolicin verarbeitet haben.

Ich behalte mir vor, die Untersuchung mit grösseren Mengen von Material fortzusetzen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

Ueber das Damascenin, einen Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 2. VII. 1900.)

Ueber obigen Körper habe ich bereits eine vorläufige Mitteilung[1]) gemacht und damals eine weitere Untersuchung desselben in Aussicht gestellt. Ich habe mich nun in der Zwischenzeit vorwiegend mit der

[1]) Arch. d. Pharm. 237, 475.

Darstellung und Analyse einiger Salze des Damascenins beschäftigt, um zunächst über die Formel dieser Base Aufklärung zu erhalten.

Die Analyse der bezüglichen Salze war insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als sich dieselben leicht in ihrer Zusammensetzung veränderten. Schon beim Umkrystallisieren und noch mehr beim Trocknen bei erhöhter Temperatur trat eine Abspaltung von Säure und infolgedessen eine Aenderung in der Zusammensetzung ein. Erst als bei der Darstellung und weiter bei der Analyse diese Eigentümlichkeit des Damascenins eine entsprechende Berücksichtigung fand, wurden konstante analytische Werte erzielt, Werte, welche vorläufig am besten mit der Formel $C_9H_{11}NO_3$ im Einklang stehen. Die weiteren Untersuchungen des Damascenins, welche ich mir vorbehalte, werden lehren, ob jener Formel-Ausdruck der richtige ist.

Salzsaures Damascenin: $C_9H_{11}NO_3 + H_2O$.

Das salzsaure Salz des Damascenins bildete das Ausgangsmaterial für die Darstellung der weiteren, seither untersuchten Verbindungen dieser Base. Um dasselbe in völlig reinem Zustande zu erhalten, krystallisierte ich das durch Ausschütteln mit Salzsäure aus den Petrolätherauszügen gewonnene Chlorid nochmals aus Wasser um. Zu diesem Zwecke löste ich dasselbe in etwa der doppelten Menge Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren, und erwärmte die Lösung mit etwas frisch ausgeglühter Tierkohle kurze Zeit bei 80—90°. Aus der heiss filtrierten, nur noch schwach gelb gefärbten Lösung schied sich alsdann das Chlorid in rein weissen, bis 0,5 cm langen, Nadeln ab. Die abgesogene Mutterlauge liess ich im Vakuumexsiccator weiter verdunsten, während ich die Waschwässer für sich auf dem Dampfbade bei mässiger Wärme konzentrierte. Am Licht und bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade färben sich die Lösungen des Damascenin-hydrochlorids stark braun, so dass man hieraus stets nur noch mehr oder weniger stark gefärbte Krystalle erhält. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, um rein weisse Krystalle zu erzielen, die Lösungen in möglichst konzentriertem Zustande mit Tierkohle zu behandeln, damit beim Erkalten des Filtrats das Salz sich sofort ausscheidet und ein längeres Erwärmen beim Eindunsten vermieden wird.

Das Damasceninhydrochlorid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in absolutem Alkohol, fast gar nicht in Chloroform und Aether. Die Lösungen des Salzes in Wasser und Alkohol reagieren stark sauer. Die Krystalle zeigen einen eigenartigen charakteristischen Geruch, welcher an den der freien Base erinnert. Dieser Geruch wird noch intensiver bei gelindem Erwärmen und ist derselbe vielleicht darauf zurückzuführen, dass das Chlorid in ganz

geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr beim Erwärmen verdunstet und dabei gleichzeitig eine Spaltung in Säure und freie Base erleidet.

Den Schmelzpunkt fand ich im Mittel bei einer Reihe von Bestimmungen bei 194—197. Trocknete ich das Salz zuvor bei 60—80°, so lag der Schmelzpunkt meist etwas niedriger. Zuweilen schmolz dasselbe auch einige Grade höher. Der Schmelzpunkt des Chlorids, sowie der meisten anderen Salze des Damascenins ist schwankend, ein Umstand, der vielleicht dadurch bedingt ist, dass die Salze, bevor sie schmelzen, unter Abgabe von etwas freier Base ihre gleichmässige Zusammensetzung verändern. Ausserdem ist auch das mehr oder weniger schnelle Erhitzen von grossem Einfluss. Beim Schmelzen zersetzt sich das Salz lebhaft und färbt sich oft, ehe es schmilzt, zuweilen auch während des Schmelzens, eigentümlich bläulich. Schneider giebt den Schmelzpunkt wesentlich niedriger, bei 121° an, einen Schmelzpunkt, den ich niemals beobachtete. Bei der Polarisation zeigte sich das Salz völlig inaktiv.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers fand beim Trocknen über Chlorcalcium gar keine, über Schwefelsäure nur eine sehr geringe Abnahme des Gewichtes statt.

Auch bei kurzem, etwa halbstündigem Erwärmen auf 50° blieb das Gewicht nahezu konstant. Dagegen erschienen bei längerem Trocknen über diese Temperatur die Krystalle verwittert und nahmen auch an Gewicht ab, während sie meist ihre Form beibehielten. So verloren im Tiegel bei 90—100°

0,2176 g	Substanz,	0,0290	an Gewicht	= 13,32	%.
0,2644 „	„	0,0292 „	„	= 11,04	„
0,2722 „	„	0,0318 „	„	= 11,68	„
0,2660 „	„	0,0366 „	„	= 13,75	„

Löste ich das bei höherer Temperatur getrocknete Chlorid wieder in Wasser und liess diese Lösung verdunsten, so erhielt ich grosse, tafelförmige Krystalle, welche beim Behandeln mit Alkalien keine Fällung unter Abscheidung von freiem Damascenin mehr erzeugten, so dass durch das Trocknen offenbar zugleich eine tiefergreifende Veränderung, bez. eine molekulare Umlagerung, vor sich gegangen war.

Das Salz färbte sich bei längerem Erwärmen stark grau. In einem engen, etwa 10 cm langen Röhrchen getrocknet, verlor eine Probe nur 8,3 % an Gewicht. In diesem Falle beobachtete ich, dass die im übrigen weiss gebliebene Substanz mit kleinen blauen Klümpchen durchsetzt war und der vordere Teil des Röhrchens sich mit einem blauen Hauche beschlagen hatte, ein Zeichen, dass offenbar mit der Abgabe von Wasser schon eine teilweise Zersetzung des Salzes unter

Abspaltung und Verflüchtigung von freier Base stattgefunden hatte. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verloren die Krystalle des Chlorids ihre Durchsichtigkeit und erlitten dabei einen Gwichtsverlust bis zu 6 %, ein Zeichen, dass das aus wässeriger Lösung erhaltene Salz jedenfalls Krystallwasser enthält.

Schneider fand bei zwanzigtägigem Trocknen über Schwefelsäure 1,073 % Gewichtsabnahme und führt diesen Verlust nur auf ein Verdunsten des Salzes selbst zurück.

Bei den Chlorbestimmungen obiger bei 100° getrockneten Proben fand ich folgende Werte:

I 0,1886 g getrockneter Substanz ergaben 0,1227 g AgCl.
II. 0,2404 „ „ „ „ 0,1553 g „

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HCl$:
I.	II.	
16,09 %	16,38 % Cl.	16,32 % Cl.

Die getrocknete Substanz löste sich mit bräunlich violetter Farbe.

Da es nun zweifelhaft war, ob das Salz Krystallwasser enthielt, so verwendete ich für die weiteren Analysen dasselbe im exsiccatortrocknen Zustande.

1. 0,2926 g Substanz ergaben 0,1783 g AgCl.
2. 0,2832 „ „ „ 0,1753 „ „
3. 0,2552 „ „ „ 0,1577 „ „
4. 0,2600 „ „ „ 0,1591 „ „

Die Elementaranalysen, mit Bleichromat und vorgelegter reduz. Kupferspirale ausgeführt, ergaben aus:

5. 0,2624 g Substanz 0,1458 g H_2O und 0,4404 CO_2.
6. 0,2246 „ „ 0,1250 „ „ „ 0,3768 „
7. 0,2351 g über Schwefels. getr. Substanz 0,1272 g H_2O u. 0,3965 CO_2.
8.[1]) 0,1702 „ „ „ „ „ 0,0938 „ „ „ 0,2845 „

Die Substanz mit Kupferoxyd angeschüttelt und mit Bleichromat und reduz. Kupferspirale verbrannt, lieferte folgende Resultate:

9. 0,2596 g ergaben 0,1436 g H_2O und 0,4310 g CO_2.
10. 0,2106 „ „ 0,1190 „ „ „ 0,3534 „ „

Im Sauerstoffstrome, mit Bleichromat verbrannt, ergaben:

11. 0,2102 g 0,1294 g H_2O und 0,3566 g CO_2.

Im Schnabelrohre mit Bleichromat verbrannt, lieferten:

12. 0,2518 g 0,1308 g H_2O und 0,4078 g CO_2.

Bei der Verbrennung auf nassem Wege[2]) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach Fritsch ergaben:

---

[1]) Die Analysen 7 und 8 sind von Herrn Apotheker K. Feist ausgeführt.

[2]) Annalen d. Chem. 294, 79.

13. 0,2230 g 0,3692 g CO_2. Zur Bindung des Ammoniaks wurden gebraucht 10,5 ccm $^1/_{10}$ N·HCl.

14. 0,2110 g 0,3492 g CO_2. Zur Bindung des Ammoniaks wurden gebraucht 8,9 ccm $^1/_{10}$ N·HCl.

15. 0,2224 g 0,3714 g CO_2. Zur Bindung des Ammoniaks wurden gebraucht 9,1 ccm $^1/_{10}$ N·HCl.

16. Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas erhielt ich aus 0,2298 g 0,013810 g feuchten Stickstoff.

	Gefunden:										
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cl.	15,06	15,36	15,28	15,13	—	—	—	—	—	—	—
H.	—	—	—	—	6,17	6,14	6,01	6,12	6,14	6,27	6,83
C.	—	—	—	—	45,80	45,57	45,99	45,60	45,27	45,76	46,26
N.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	Gefunden:					Berechnet für:	
No.	12	13	14	15	16	$C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$:	$C_{10}H_{15}NO_3HCl$[1]):
Cl.	—	—	—	—	—	15,07 %	15,20 %
H.	5,77	—	—	—	—	5,94 „	6,85 „
C.	45,54	45,15	45,13	45,54	—	45,86 „	51,39 „
N.	—	6,59	5,95	5,72	6,09.	5,94 „	5,99 „

Schneider[2]) giebt einen Gehalt von 13,63 % HCl in dem Chlorid an.

Nach obigen Daten würde dem lufttrocknen Chlorid des Damascenins die Formel $C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$ zuzuerteilen sein. Dass das Chlorid noch ein Molekül Wasser enthält, dafür sprechen die bei dem Nitrat gefundenen Werte, welches durch Umsetzung mit Silbernitrat aus dem Chlorid dargestellt im wasserfreien Zustande der Formel $C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3$ entspricht.

Damasceninhydrobromid: $C_9H_{11}NO_3HBr + 2\,H_2O$.

Dieses Salz stellte ich in der Weise dar, dass ich die freie Base in Alkohol löste, diese Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzte, derselben noch etwas Wasser zufügte und diese Flüssigkeit dann bei gelinder Wärme bis auf ein kleines Volum eindunstete. Bei weiterem freiwilligem Verdunsten an einem vor Licht geschützten Orte schied sich das Salz in sehr schönen durchsichtigen, tafelförmigen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen aus. Bei schnellerem Krystallisieren bildet es lange, dünne, seidenglänzende, von einem Punkte radienförmig ausgehende Nadeln. In Bezug auf seine Lichtempfindlichkeit verhält es sich analog dem

[1]) $C_{10}H_{15}NO_3HCl$ ist die von Schneider aufgestellte Formel.

[2]) Pharm. Zentralh. 1890, 194.

Chlorid, indem das Salz langsam im festen Zustande, schneller in wässeriger Lösung, namentlich beim Eindunsten bei Wasserbadwärme, eine dunklere, rötlich braune Färbung annimmt. Es zeigt auch ebenso wie das Chlorid den eigenartigen, an die freie Base erinnernden Geruch und gleicht demselben auch in seinen Lösungsverhältnissen.

Der Schmelzpunkt war nicht scharf zu bestimmen. Ich fand denselben bei der lufttrocknen Substanz etwa bei 104—106°, dagegen bei den bei 60—70° getrockneten Krystallen bei 115—120°, zuweilen auch bei 130°. Die geschmolzene Masse erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim Trocknen bei 60—70° nahm das Salz an Gewicht ab. Es war jedoch schwer Gewichtskonstanz zu erzielen, da bei längerem Trocknen fortwährend eine weitere, wenn auch nur geringe Abnahme des Gewichts stattfand. Beim Stehen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium wurde das getrocknete Salz wieder schwerer. Es verloren bei allmähliger Steigerung der Temperatur bis 70° getrocknet.

0,2850 g Substanz 0,0196 g = 6,87 % H_2O.

Die getrocknete Substanz ergab:

0,1776 g AgBr = 28,47 % Br.

Im lufttrockenen Zustande analysiert ergaben:

1.	0,3252 g	Substanz	0,2043 g	AgBr.
2.	0,3406 „	„	0,2141 „	„
3.	0,2134 „	„	0,1337 „	„

Gefunden:			Berechnet für	
1.	2.	3.	$C_9H_{11}NO_3HBr + 2H_2O$:	$C_9H_{11}NO_3HBr + H_2O$:
26,73	26,74	26,65.	26,84 % Br.	28,57 % Br.

Das aus wässeriger Lösung ausgeschiedene Bromid würde unter Zugrundelegung der Formel $C_9H_{11}NO_3HBr$ demnach noch 2 Moleküle Krystallwasser erhalten, welche indessen schwierig vollständig, ohne dass das Salz eine Zersetzung dabei erleidet, auszutreiben sind.

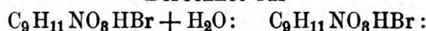
Ich versuchte nun dieses wasserhaltige Bromid wasserfrei zu erhalten, indem ich dasselbe aus absolutem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure, umkrystallisierte. Das auf diese Weise in kleinen durchsichtigen Tafeln resultierende Salz schmolz bei 117—118°.

0,2198 g lufttrockener Substanz ergaben 0,1468 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HBr + H_2O$:
28,42 % Br.	28,57 % Br.

Beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verloren die Krystalle ihr durchsichtiges Aussehen, zerfielen zu Pulver und nahmen gleichzeitig an Gewicht ab, ein Verlust, der beim Stehen über $CaCl_2$ wieder vollständig aufgenommen wurde.

Es verloren nach 3 Tagen 0,1288 g obigen Bromids 0,0066 g = 5,12 % H_2O
Das getrocknete Salz ergab 0,0879 g AgBr = 30,06 % Br.



Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HBr + H_2O$:	$C_9H_{11}NO_3HBr$:
H_2O.	5,12 %	6,43 %.	—
Br.	30,06 „	—	30,53 %.

Dieses Verhalten würde dafür sprechen, dass obiges Salz noch nicht wasserfrei war, sondern noch ein Molekül Krystallwasser enthielt. Hierauf weist auch der Schmelzpunkt dieses Bromids hin, welcher von dem aus wässeriger Lösung erhaltenen keinen erheblichen Unterschied zeigt, während der des völlig wasserfreien Bromids um etwa 80° höher liegt.

Wasserfreies Damasceninhydrobromid: $C_9H_{11}NO_3HBr$.

Da es mir nicht gelang, das wasserhaltige Bromid durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wasserfrei zu erhalten, so stellte ich dasselbe in der Weise dar, dass ich vom Chlorid ausging, dieses in absolutem Alkohol unter Erwärmen löste und diese Lösung mit der zur Umsetzung genau erforderlichen Menge Bromnatrium, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, zusammenbrachte. Das ausgeschiedene Chlornatrium filtrierte ich nach einigem Stehen ab und dunstete das Filtrat auf etwa die Hälfte ein. Hierbei schied sich nochmals etwas Chlornatrium aus, nach dessen Entfernung ich die Flüssigkeit langsam freiwillig verdunsten liess. Auf diese Weise erhielt ich das Bromid in derben, durchsichtigen, zu Drusen gruppierten Nadeln oder auch in kleinen durchsichtigen Tafeln. Dieselben wurden, um sie völlig frei von Chlornatrium zu erhalten, nochmals aus absolutem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure, umkrystallisiert. Den Schmelzpunkt dieses Salzes fand ich bei 197—199°. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor dasselbe nichts an Gewicht. Dieses aus absolutem Alkohol erhaltene Bromid war zum Unterschiede von dem aus Wasser erhaltenen geruchlos.

0,2354 g dieses Salzes ergaben 0,1664 AgBr.
Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten:
0,2154 g 0,0852 H_2O und 0,3250 g CO_2.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HBr$:
Br	30,07 %	30,53 %
H	4,39 „	4,58 „
C	41,14 „	41,22 „

Jodwasserstoffsaures Damascenin: $C_9H_{11}NO_3HJ + 2H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Lösung der freien Base in Alkohol mit Jodwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion

versetzt und diese Flüssigkeit, nach Zufügung von etwas Wasser, dann bis zur Krystallisation eingedunstet. Beim Erkalten schieden sich bis zu 2 cm lange, spiessige, braune Nadeln aus. Da dieselben aus Perjodiden bestanden, löste ich sie nochmals in verdünntem Alkohol und leitete Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung der Lösung ein. Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch gelindes Erwärmen, liess ich das klare, nur wenig gelb gefärbte Filtrat vor Licht geschützt freiwillig verdunsten. Bei genügender Konzentration schied sich das Salz in sehr schönen, durchsichtigen, farblosen Tafeln aus, denen indessen noch einige wenige, aus Perjodiden bestehende Nadeln beigemischt waren. Ich las die farblosen Krystalle aus und verwendete diese zur Analyse. Dieselben besafsen keinen ausgeprägten Geruch. Beim Trocknen färbte sich das Salz braun. Ich verwendete dasselbe daher zur Analyse im lufttrocknen Zustande. Dasselbe schmolz bei 112—115°.

0,2410 g ergaben 0,1645 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HJ + 2H_2O$:
36,88 % J.	36,81 % J.

Wasserfreies Damasceninhydrojodid: $C_9H_{11}NO_3HJ$.

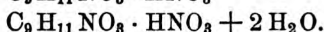
Da das durch Sättigen der freien Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellte Jodid selbst nach Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit Schwefelwasserstoff infolge der überschüssigen HJ grosse Neigung zur Bildung von Perjodiden zeigt, so stellte ich dasselbe nochmals durch Umsetzung des Chlorids mit Jodnatrium in molekularen Verhältnissen in einer Lösung von absolutem Alkohol dar. Zu diesem Zwecke löste ich das Chlorid in der zur Lösung erforderlichen Menge absoluten Alkohols unter Erwärmen auf und fügte hierzu die berechnete Menge Jodnatrium, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst. Die vereinigten Lösungen liess ich solange stehen, bis sich das Chlornatrium gut abgesetzt und die darüberstehende Flüssigkeit völlig geklärt hatte. Die alkoholische Lösung liess ich, nachdem dieselbe etwa auf die Hälfte eingedunstet war, nochmals einige Zeit stehen, um das hierbei noch nachträglich ausgeschiedene Chlornatrium zu entfernen. Bei freiwilligem Verdunsten des Filtrats erhielt ich das Jodid in sehr schön ausgebildeten, farblosen, durchsichtigen Tafeln, die frei von Perjodiden waren. Das auf diese Weise erhaltene Salz schmolz im lufttrocknen Zustande bei 168—169°. Ueber Schwefelsäure und Chlorcalcium nahm dasselbe nichts an Gewicht ab. Es war, wie schon der bedeutend höhere Schmelzpunkt vermuten liess, wasserfrei.

1. 0,2494 g dieses lufttrockenen Salzes ergaben 0,1884 g AgJ.
2. 0,2140 g ergaben 0,1636 g AgJ.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot HJ$:
1.	2.	
40,81 % J.	41,31 % J.	41,10 % J.

Damasceninnitrat:


$C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3$


$C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3 + 2H_2O$.

Ueber die Darstellung dieses Salzes berichtet Schneider[1]), dass er es in ähnlicher Weise, wie das Chlorid erhalten habe, d. h. durch Lösen der Base in absolutem Alkohol, Ansäuern dieser Lösung mit Salpetersäure und Zufügen von absolutem Aether, wobei er sich in Form feiner Krystallnadeln ausgeschieden habe. Beim langsamen Krystallisieren entstehen nach Schneider's Angaben grosse, bis 2 cm im Durchmesser habende Krystalle. Beim Umkrystallisieren aus Wasser bildet es bis 3 cm lange Säulen.

Ich ging bei der Darstellung dieses Nitrats von dem Chlorid aus, löste dieses in Wasser, fügte der Lösung die berechnete Menge Silbernitrat zu, filtrierte das ausgeschiedene Chlorsilber ab, ev. entfernte kleine Mengen überschüssigen Silbernitrats durch H_2S und dunstete das Filtrat bei gelinder Wärme ein. Bei schneller Krystallisation aus konzentrierten Lösungen scheidet sich das Nitrat in stern- oder büschelförmig gruppierten, derben wasserfreien Nadeln aus. Bei langsamem freiwilligem Verdunsten bilden sich grosse, durchsichtige, rhombische Säulen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Letzteres Salz schmolz im lufttrocknen Zustande bei 93—95°, und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim Trocknen desselben bei 60—70° verloren

1. 0,2064 g Substanz 0,0252 g an Gewicht.
2. 0,2370 „ „ 0,0294 „ „ „
3. Bei der Verbrennung ergaben 0,2076 g getrocknetes Salz 0,1008 g H_2O und 0,3322 g CO_2.

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$C_9H_{11}NO_3HNO_3 + 2H_2O$:	$C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3$:
H_2O	12,11 %	12,40 %	—	12,85 % H_2O.	—
H	—	—	5,39 %.	—	4,91 % H.
C	—	—	43,64 „	—	44,26 % C.

Schneider giebt den Schmelzpunkt seines Nitrats bei 98° an und berichtet ferner, dass die Krystalle beim Trocknen über Schwefelsäure während 20 Tagen ihre Form beibehielten, jedoch verwittert und von porzellanartigem Aussehen waren. Der gefundene Verlust betrug 7,76 %. Nach achttägigem Erhitzen des Nitrats auf 100° betrug der

---

[1]) Pharm. Zentralh. 1890, 193.

Rückstand nur noch 58,74 %. Nach Schneider's Annahme war auch bei dem Nitrat ein grosser Teil des Salzes verdampft.

Das von mir in Nadeln erhaltene Nitrat nahm bei zweitägigem Aufbewahren über Schwefelsäure, sowie bei kurzem Trocknen bei 60—70°, nichts an Gewicht ab. Der Schmelzpunkt dieses wasserfreien Nitrats lag bei 180°. Bei ganz langsamem Erhitzen fand ich denselben auch um einige Grade niedriger. Beim Schmelzen färbte sich das Salz intensiv blau, eine Eigenschaft, die schon von Schneider erwähnt wird. Beim Erhitzen über 210° tritt Bräunung ein und es entweichen alkalisch reagierende Dämpfe. Das Nitrat ist geruchlos, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, und zwar wie alle Salze des Damascenins, mit stark saurer Reaktion, löslich. Am Licht bemerkte ich keine Veränderung, weder beim Aufbewahren des festen Salzes noch beim Verdunsten der Lösungen desselben, sofern keine freie Salpetersäure zugegen war. Bei der Verbrennung ergaben:

1. 0,1938 g bei 60° getrockneter Substanz 0,0920 g H_2O, 0,3090 g CO_2.
2. 0,1956 „ „ „ „ „ 0,0948 „ „ 0,3164 „ „
3. 0,2194 „ „ „ „ „ 0,1070 „ „ 0,3596 „ „
4. 0,2172 „ über Schwefelsäure getr. Subst. 0,0986 „ „ 0,3524 „ „
5.[1]) 0,1691 „ „ „ „ „ 0,0778 „ „ 0,2752 „ „

	Gefunden:					Berechnet für
	1	2	3	4	5	$C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3$:
H	5,27	5,39	5,41	5,04	5,11	4,91 % H.
C	43,48	44,10	44,69	44,24	44,60.	44,26 % C.

Obige Daten würden mit der Formel $C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3$ im Einklang stehen.

Saures Damasceninsulfat: $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2SO_4$.

Dasselbe ist schon von Schneider[2]), und zwar in analoger Weise wie das salzsaure Salz, dargestellt. Er hat es in feinen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 168—169° lag und deren Gehalt an H_2SO_4 33,69 % betrug.

Ich stellte das Salz dar durch Lösen der Base in Alkohol, Versetzen mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung auf ein ganz kleines Volum. Beim Stehen über Schwefelsäure schied sich das Sulfat in kleinen, zarten Nadeln aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, weniger leicht in absolutem Alkohol. Ich krystallisierte dieselben nochmals aus absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, um und erhielt das Salz

[1]) Analyse 5 wurde in dankenswerter Weise von Herrn Apotheker K. Feist ausgeführt.

[2]) Pharm. Zentralh. 1890, 193, 194.

auf diese Weise in kleinen durchsichtigen Tafeln. Beim Trocknen über Schwefelsäure, sowie bei 60—70° verlor dieses Salz nichts an Gewicht. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 203—205°.

1. 0,2556 g getrockneter Substanz ergaben 0,2073 g $BaSO_4$.

2. 0,2004 g getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,0822 g H_2O und 0,2848 g CO_2.

	Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2SO_4$:
	1.	2.	
H_2SO_4	34,07 %	—	35,12 %
H	—	4,55 %	4,65 „
C	—	38,75 „	38,75 „

Neutrales Damasceninsulfat: $(C_9H_{11}NO_3)^2 \cdot H_2SO_4$.

Dieses Salz konnte Schneider[1]) nicht erhalten. Ich stellte dasselbe durch Umsetzung des Damasceninchlorids mit Silbersulfat in molekularen Verhältnissen in wässeriger Lösung dar. Nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers und Entfernen der kleinen Mengen eventuell überschüssigen Silbersulfats mit Schwefelwasserstoff dunstete ich das Filtrat auf ein kleines Volum ein. Ueber Schwefelsäure schied sich das Salz in kleinen, harten, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen aus. Dieselben waren wasserfrei. Ihr Schmelzpunkt lag bei 183—185°.

1. 0,2380 g Substanz ergaben 0,1122 g $BaSO_4$.
2. 0,2244 „ „ „ 0,1096 „ „

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten:

3. 0,2222 g Substanz 0,0962 g H_2O und 0,3766 g CO_2.

	Gefunden:			Berechnet für $(C_9H_{11}NO_3)^2H_2SO_4$:
	1.	2.	3.	
H_2SO_4	20,13 %	20,54 %	—	21,30 %.
H	—	—	4,81 %	5,21 „
C	—	—	46,22 „	46,95 „

Damasceninpikrat: $C_9H_{11}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)^3 \cdot OH$.

Ueber das Verhalten von Pikrinsäure gegen Damascenin erwähnt Schneider[2]) nur, dass dieselbe sofort einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeuge, welcher in Wasser schwer löslich sei.

Zur Darstellung des Pikrats versetzte ich eine kalte konzentrierte Lösung des Damasceninchlorids mit einer kaltgesättigten Natriumpikratlösung in geringem Ueberschuss. Es bildete sich sofort ein hellgelber Niederschlag, welcher beim Rühren in kleine, zarte Nadeln überging. Nach dem Absetzen des Niederschlages sog ich denselben

---

[1]) Pharm. Zentralh. 1890, 194.
[2]) Pharm. Zentralh. 1890, 192.

ab, wusch ihn mit wenig kaltem Wasser nach und liess ihn lufttrocken werden. In kaltem Wasser ist das Pikrat schwer löslich, leichter in heissem, aus welchem es sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim Erkalten nahezu vollständig wieder ausscheidet. Ueber Schwefelsäure, sowie beim Trocknen bei 70—80° verlor das Salz nichts an Gewicht. Der Schmelzpunkt lag bei 189—190°. Beim Schmelzen färbte sich das Pikrat analog dem Nitrat intensiv blau. Bei der Verbrennung ergaben:

1. 0,2704 g über H_2SO_4 getr. Substanz 0,0660 g H_2O u. 0,3238 g CO_2.
2. 0,2010 „ „ „ „ „ 0,0638 „ „ „ 0,3138 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)^3OH$:
	1.	2.	
H	3,53 %	42,57 %	3,41 %
C	3,52 „	42,58 „	43,90 „

Da die für Kohlenstoff gefundenen Werte gegen die für die Formel $C_9H_{11}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)^3 \cdot OH$ berechneten eine beträchtliche Differenz zeigten, so krystallisierte ich einen Teil des durch Zusammenbringen von Damasceninchlorid mit Natriumpikrat erhaltenen Niederschlages nochmals aus heissem Wasser um. Indessen lieferte diese umkrystallisierte Verbindung, obgleich dieselbe sehr schön krystallisiert war und gleichmässig aussah, so von einander abweichende Resultate, dass ich nur annehmen konnte, dass die Zusammensetzung derselben keine ganz gleichmässige mehr war, indem beim Erhitzen ein Teil der freien Base sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und freie Pikrinsäure sich mit ausgeschieden hatte. Es ergaben:

1. 0,1960 g Substanz 0,0638 g H_2O und 0,2706 g CO_2.
2. 0,2052 „ „ 0,0678 „ „ „ 0,3020 „ „
3. 0,2016 „ „ 0,0686 „ „ „ 0,2850 „ „
4.[1]) 0,1927 „ „ 0,0590 „ „ „ 0,3067 „ „
5.[1]) 0,1723 „ „ 0,0549 „ „ „ 0,2741 „ „

	Gefunden:				
	1.	2.	3.	4.	5.
H	3,61 %	3,67 %	3,77 %	3,40 %	3,54 %.
C	37,65 „	40,13 „	38,55 „	43,40 „	47,07 „

Es ist, wie aus diesen Daten hervorgeht, zur Analyse nur das durch Fällung direkt erhaltene, nicht umkrystallisierte Pikrat geeignet. Worauf indessen die bei den davon ausgeführten Analysen noch obwaltenden Differenzen der für Kohlenstoff gefundenen Werte gegen die für die angenommene Formel $C_9H_{11}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)^3OH$ berechneten zurückzuführen sind, dafür habe ich eine Erklärung bisher nicht finden können.

---

[1]) Die Analysen 4 und 5 sind von Herrn Apotheker K. **Feist** in dankenswerter Weise ausgeführt.

Damascenin, freie Base: $C_9H_{11}NO_3$.

Dieselbe ist bereits von Schneider dargestellt[1]) und beschrieben worden. Auf Grund der bei einer Elementaranalyse erhaltenen Werte erteilte Schneider dem Damascenin die Formel $C_{10}H_{15}NO_3$. Da indessen die von ihm erhaltenen Daten[2]) mit den für diese Formel berechneten nicht völlig im Einklang stehen:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_3$:
H	7,79 %	7,62 %.
C	61,95 „	60,92 „
N	6,58 „	7,10 „
O	—	24,36 „

so stellte ich die freie Base noch einmal dar. Zu diesem Zwecke versetzte ich die möglichst konzentrierte Lösung des Damasceninchlorids in Wasser mit einer gesättigten Natriumkarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelte das ausgeschiedene Damascenin mit Aether aus, von welchem es unter Auftreten einer stark bläulichen Fluorescenz aufgenommen wurde. Sobald der Aether nach wiederholtem (etwa 6 mal) Ausschütteln nahezu farblos blieb, vereinigte ich die ätherischen Ausschüttelungen und destillierte den Aether bis auf ein kleines Volum ab.

Nach dem freiwilligen Verdunsten der letzten Mengen Aethers blieb ein gelbbrauner Sirup zurück, welcher beim Stehen in der Winterkälte im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure allmählich ganz krystallinisch wurde. Die krystallinische Masse zerbröckelte ich mit einem Glasstabe, presste sie bei einer Temperatur unter 0° zwischen Fliesspapier ab und löste sie dann nochmals in wenig absolutem Alkohol. Hieraus schied sich das Damascenin in gut ausgebildeten, schwach gelblichen, bläulich fluorescierenden, derben Prismen aus, welche einen eigenartigen narkotischen Geruch besitzen. Den Schmelzpunkt der zerriebenen, über $CaCl_2$ getrockneten, Krystalle fand ich bei 26°. Beim Abkühlen erstarrte die geschmolzene Masse wieder. Schneider giebt 27° (unkorr.) als Schmelzpunkt an. Die Verbrennungen der über $CaCl_2$ getrockneten Krystalle ergaben folgende Werte:

1. 0,2328 g Substanz lieferten 0,1404 g H_2O und 0,5116 g CO_2.
2. 0,2112 „ „ „ 0,1290 „ „ „ 0,4654 „ „

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_9H_{11}NO_3$:	$C_{10}H_{15}NO_3$:
H	6,70 %	6,78 %	6,07 %	7,62 %
C	59,93 „	60,09 „	59,66 „	60,92 „

1) Pharm. Zentralh. 1890, 173.

2) Pharm. Zentralh. 1890, 194.

Die Ausbeute an freier Base war sehr gering. Ich erhielt aus 4 g angewendeten Chlorids nur etwa 0,6 g reinen krystallisierten Damascenins. Bei Wiederholung des Versuchs gelang es mir nicht wieder, die Base krystallinisch zu erhalten, sie blieb stets in Form eines Sirups zurück, welcher aus keinem Lösungsmittel, auch nicht im Vakuumexsiccator bei Winterkälte zum Krystallisieren zu bringen war. Es sollen diese Versuche jedoch gelegentlich wiederholt werden.

Damasceninplatinchlorid: $(C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl)^2PtCl^4 + 4 H_2O$.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, führen die zahlreichen analytischen Daten, welche bei der Untersuchung, sowohl des freien Damascenins, als besonders auch seiner Salze, erzielt wurden, zu der Formel $C_9H_{11}NO_3$. Es musste daher überraschen, dass die Analyse des Damasceninplatinchlorids, welche ich früher ausführte[1]), hiermit direkt nicht im Einklang steht. Da ich damals nur über wenig Damascenin verfügte und die leichte Zersetzbarkeit der Damasceninsalze beim Umkrystallisieren noch nicht kannte, so stellte ich dieses Doppelsalz nochmals, und zwar unter Verwendung des ganz reinen, einige Male umkrystallisierten salzsauren Damascenins dar. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass das Platindoppelsalz, obwohl ich bei dessen Darstellung in ganz gleicher Weise verfuhr wie früher, stets Krystallwasser enthielt, selbst auch nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt des bei 60—70° getrockneten Salzes lag bei 197—198°. Beim Trocknen bei 60—70° verloren

1. 0,2128 g Substanz 0,0170 g H_2O. Die getrocknete Substanz hinterliess beim Glühen 0,0498 g Pt.
2. 0,2368 g aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Salzes verloren 0,0188 g H_2O. Das getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 0,0438 g Pt.
3. 0,1884 g Substanz verloren 0,0142 g H_2O und hinterliessen beim Glühen 0,0442 g Pt.
4. 0,2202 g aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Salzes verloren 0,0166 g H_2O. Die trockene Substanz hinterliess beim Glühen 0,0512 g Pt.
5. 0,2408 g Substanz verloren 0,0194 g H_2O. Die getrocknete Substanz ergab beim Verbrennen mit Bleichromat 0,0666 g H_2O und 0,2260 g CO_2.
6. 0,2806 g Substanz verloren beim Trocknen 0,0210 g H_2O. Die getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung 0,0798 g H_2O und 0,2696 g CO_2.
7. 0,2102 g Substanz verloren 0,0156 g H_2O. Die getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung 0,0568 g H_2O und 0,2004 g CO_2.
8. 0,2140 g lufttrockener Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,0834 g H_2O und 0,2064 g CO_2.

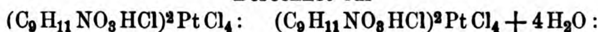
---

[1]) Dieses Archiv 1899, 479.

Gefunden:

	1	2	3	4	5	6	7	8
H_2O	7,98	7,93	7,53	7,53	8,05	7,48	7,42	—
Pt	25,43	25,11	25,37	25,14	—	—	—	—
H	—	—	—	—	3,34	3,41	3,24	4,32
C	—	—	—	—	27,83	28,31	28,08	26,30.

Berechnet für


$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4$: $(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4 + 4H_2O$:

	$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4$	$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4 + 4H_2O$
H_2O	—	8,53 %
Pt	25,21 %	—
H	3,11 „	3,79 „
C	27,99 „	25,60 „

Schneider[1]), der nur eine Platinbestimmung von seinem Platinsalze ausführte, giebt 24,94 % Pt. an, Schimmel & Co.[2]) 24,74 % Pt. Berechnet würden sein für die von Schneider für das Platinsalz acceptierte Formel $(C_{10}H_{15}NO_3HCl)^2PtCl_4$ = 24,20 % Pt, für die von Schimmel & Co. aufgestellte Formel $(C_{10}H_{13}NO_3HCl)^2PtCl_4$ = 24,31 % Pt.

Die bei den Platinbestimmungen, sowie bei den Verbrennungen jetzt gefundenen Werte lassen sich auch mit der Formel $(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4$ ganz gut in Einklang bringen.

Bestimmung der Methoxylgruppen im Damascenin.

Dass im Damascenin Methoxylgruppen vorhanden seien, hatte ich bereits früher festgestellt.[3]) Nach dem Erscheinen dieser Mitteilung wurde auch von Schimmel & Co. in dem Oktoberbericht 1899, S. 40 über Nigella-Oel erwähnt, dass sie gleichfalls Methoxylgruppen im Damascenin nachgewiesen hätten und legten dieser Mitteilung folgende Analyse zu Grunde:

0,3245 g Platinsalz ergaben 0,3130 g AgJ = 12,72 % $O\cdot CH_3$.

Da nun von mir sowohl, wie von Schimmel & Co. das Platinsalz zur Bestimmung der Methoxylgruppen verwendet worden war und die dabei berechneten Werte gegen die für 2 Methoxylgruppen berechneten $(C_{10}H_{15}NO_3HCl)^2PtCl_4$ = 15,43 % $O\cdot CH_3$ erheblich zurückblieben, so wiederholte ich diesen Versuch[4]) nochmals mit dem Chlorid des Damascenins. Ich unterbrach das Erhitzen des Damascenins mit der Jodwasserstoffsäure, sobald sich die durch das übergehende Jodmethyl entstehende Trübung in einen kompakten Niederschlag ver-

---

1) Pharm. Zentralh. 1890, 194.

2) Berichte von Schimmel & Co., Okt. 1899, 41.

3) Arch. d. Pharm. 237, 479.

4) Monatshefte 1885, 889.

wandelt und die darüber stehende Flüssigkeit sich völlig geklärt hatte. Dieses dauerte etwa 1½ Stunden. Bei so langer Einwirkung ergaben

0,2240 g lufttrockener Substanz 0,2300 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$:
13,52% $O \cdot CH_3$	13,16% $O \cdot CH_3$.

Lässt man die Jodwasserstoffsäure länger wie 1½ Stunden einwirken, so scheiden sich noch fortwährend ganz kleine Mengen der Jodsilber-silbernitratverbindung in schön ausgebildeten Nadeln aus. Diese Ausscheidungen erfolgen jedoch sehr langsam, ohne dass eine Trübung der Silbernitratlösung stattfindet, während die gleich nach Beginn des Erhitzens durch das übergehende Jodmethyl hervorgerufene Trübung schnell zunimmt, bis schliesslich der Niederschlag sich gut absetzt und die darüber stehende Flüssigkeit sich völlig klärt. Diese erstere Abscheidung erfolgt jedoch im Vergleich zu den sich nachträglich einstellenden kleinen Mengen Niederschlag sehr schnell und sind die letzteren möglicherweise durch eine bei längerem Erhitzen mit HJ tiefergreifende Zersetzung des Damascenins bedingt. Es ergaben nach etwa achtstündigem Erhitzen

0,2124 g lufttrockenen Chlorids 0,2509 g AgJ = 15,57% $O \cdot CH_3$.

Nach diesen Daten gewinnt es den Anschein, dass, selbst wenn bei längerem Erhitzen, wie im letzteren Falle, der Wert für eine Methoxylgruppe gegen den berechneten höher gefunden wurde, nur eine Methoxylgruppe im Damascenin vorhanden ist.

Die noch warme, nach etwa 1½ stündigem Erhitzen erhaltene Lösung des Reaktionsproduktes in Jodwasserstoffsäure brachte ich, ohne mit Wasser nachzuspülen, in ein Schälchen. Beim Erkalten schied sich eine in derben, rhombischen Säulen krystallisierende Substanz aus, welche nach dem Absaugen der Jodwasserstoffsäure und Abpressen zwischen Fliesspapier fast rein weiss zurückblieb. Die Krystalle schmolzen im lufttrocknen Zustande bei 196—199°. Dieselben enthielten Jod und es scheint darin das jodwasserstoffsaure Salz des entmethylierten Produktes vorzuliegen. Dasselbe ist noch nicht näher untersucht worden.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin.

Die Thatsache, dass das Damascenin eine Methoxylgruppe enthält, veranlasste mich, eine Verseifung desselben zu versuchen und nach dieser Richtung der Konstitution desselben nachzuforschen. Während ich noch mit diesen Versuchen beschäftigt war, teilten Schimmel & Co. in ihrem Oktoberbericht 1899, S. 40 mit, dass sie beim Kochen des Damascenins mit alkoholischem Kali, Ansäuern des von Alkohol befreiten Reaktionsproduktes mit Essigsäure und Aus-

schütteln mit Aether eine in klaren, prismatischen Krystallen sich ausscheidende Verbindung erhalten hätten. Sie nahmen an, dass dieser Körper eine Amidosäure darstelle. Derselbe war leicht löslich in Wasser und gab ein schwer lösliches Platindoppelsalz.

Ich verfuhr bei der Verseifung in der Weise, dass ich 2 g Damasceninchlorid mit einer alkoholischen Lösung von 1,5 g KOH in 15 g Alkohol 95% in einer Druckflasche 4 Stunden im Dampfbade erhitzte. Die gelbgefärbte Flüssigkeit dunstete ich zur Trockne ein, säuerte mit Salzsäure an, dunstete abermals zur Trockne und schüttelte zuerst mit Aether, später mit Chloroform aus. Beide Lösungsmittel nahmen jedoch kaum etwas auf. Ich kochte daher die zurückgebliebene Salzmasse mit absolutem Alkohol einige Male aus. Hierbei ging eine Substanz mit bläulicher Fluorescenz in Lösung, während reines Chlorkalium zurückblieb. Aus absolutem Alkohol krystallisiert der Körper in kleinen Nadeln, ebenso aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform. In Wasser ist derselbe leicht löslich und scheidet sich hieraus in grossen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln aus. Die wässerige Lösung fluoresciert nicht, färbt sich aber beim Stehen am Licht und besonders beim Erhitzen, rötlich braun. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer und giebt mit Natriumkarbonat eine Entwicklung von Kohlensäure. In Aether, Essigäther, Chloroform und Petroläther ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Goldchlorid erzeugt in deren Lösung einen Niederschlag, der sich jedoch bald infolge von Reduktion bräunt. Den Schmelzpunkt der aus absolutem Alkohol krystallisierten Verbindung fand ich bei 204—206°.

Ueber Schwefelsäure nahm die Substanz nichts an Gewicht ab. Die aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform krystallisierte Substanz blieb auch bei 100° getrocknet, konstant. Bei der Chlorbestimmung ergaben von letzterer Substanz

0,2246 g 0,1489 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HCl$:
16,26% Cl.	16,32% Cl.

Von der aus Wasser krystallisierten Substanz verloren

1. 0,2324 g bei 100° 0,0182 g.

Von der aus absolutem Alkohol erhaltenen Verbindung verloren

2. 0,2016 g 0,0156 g.

Bei der Chlorbestimmung ergaben

3. 0,2072 g lufttrockener, aus Wasser krystallisierter Substanz 0,1279 AgCl.

Die Elementaranalyse ergab, von derselben lufttrockenen Substanz ausgeführt, folgende Werte:

4. 0,2146 g Substanz lieferten 0,1184 g H_2O, 0,3590 g CO_2.

Zur Methoxylbestimmung nach Zeisel[1]) verwendete ich die aus absolutem Alkohol krystallisierte Substanz. Dieselbe ergab lufttrocken angewendet aus

5. 0,2016 g 0,2243 g AgJ.

	Gefunden:					Berechnet für
	1	2	3	4	5	$C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$:
H_2O	7,83	7,73	—	—	—	7,64 %
Cl	—	—	15,25	—	—	15,07 „
H	—	—	—	6,12	—	5,94 „
C	—	—	—	45,61	—	45,86 „
$O \cdot CH_3$	—	—	—	—	14,63.	13,16 „

Wie aus obigem hervorgeht, ist die aus einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol krystallisierte Substanz wasserfrei, während die aus absolutem Alkohol oder Wasser ausgeschiedene mit Krystallwasser krystallisiert.

Platinsalz der durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Damasceninchlorid erhaltenen Verbindung.

Ich löste die Substanz in wenig Wasser, fügte einige Tropfen Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zu. Anfänglich blieb die Lösung ganz klar. Nach etwa einer viertel Stunde begann die Ausscheidung eines schmutzig gelb aussehenden Platinsalzes in Form fünfstrahliger Sterne. In verdünntem Alkohol und Wasser löste sich das Platinsalz leicht. Ich versuchte dasselbe aus verdünntem Alkoho unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, und Platinchloridlösung umzukrystallisieren. Die Lösung färbte sich hierbei schon bei gelindem Erwärmen rötlich violett und beim Stehen schieden sich Krystalle aus, welche fast schwarz aussahen. Ich stellte das Platinsalz noch einige Male dar durch Zusammenbringen der konzentrierten wässerigen Lösung der Verbindung mit Platinchlorid, erhielt jedoch stets ein bräunlich schwarz gefärbtes Platinsalz, selbst wenn ich die Krystalle gleich nach ihrer Abscheidung aus der Mutterlauge entfernte. Letztere sah stets rötlich violett aus. Ich verwendete daher, da es mir trotz aller Vorsichtsmafsregeln nicht gelingen wollte, ein Platinsalz von gelber Farbe, wie bei der ersten Darstellung wieder, zu erhalten, das dunkel aussehende Produkt zur Analyse. Dasselbe schmolz bei 198—204°.

1. 0,2174 g dieses lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bei 70° 0,0182 g an Gewicht.

0,1992 g getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0508 g Pt.

2. 0,2406 g Substanz verloren bei 70° 0,0196 g.

0,2210 g getrockneten Salzes ergaben beim Glühen 0,0552 g Pt.

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 1885, 989.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4 + 4H_2O$:	$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4$:
H_2O	8,37	8,14	8,53 %	—
Pt	25,50	24,97	—	25,21 %.

Wie diese, sowohl für das Chlorid, wie für dessen Platinsalz gefundenen Werte zeigen, stimmen dieselben mit den für das salzsaure Damascenin gefundenen in auffälliger Weise überein. Es kann daher, wie auch die Methoxylbestimmung lehrt, keine Verseifung des Damasceninchlorids beim Behandeln mit alkoholischem Kali stattgefunden haben. Obschon die zurückgewonnene Verbindung dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das salzsaure Damascenin, so weicht dieselbe doch in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich davon ab. Letztere Verbindung scheidet sich aus Wasser in ganz anderen Krystallen aus, wie das Damasceninchlorid, nämlich in grossen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, von oft über 1 cm Länge. Ferner giebt dieselbe mit Alkalien, KOH, Na_2CO_3 keinen Niederschlag von freier Base, sondern die damit versetzte Lösung bleibt klar und entwickelt auch nicht mehr den der freien Base eigentümlichen narkotischen Geruch. Ausserdem zeigt diese Verbindung mehr oder weniger reduzierende Eigenschaften, wie das Aussehen des daraus dargestellten Platinsalzes beweist, während ich diese beim Platinsalze des salzsauren Damascenins nicht beobachtete.

Einwirkung von Natriumkarbonat auf Damascenin.

Dieselben Veränderungen, wie alkoholische Kalilauge scheint auch Natriumkarbonat bereits hervorzurufen. Dass das Damascenin bei längerer Berührung mit Natriumkarbonat nicht unverändert bleibt, darauf weist schon Schneider[1]) hin, ohne jedoch anzugeben, welcher Art diese Veränderungen sind. Wie ich nun bei der Darstellung der freien Base aus dem Damasceninchlorid bereits erwähnte, war die durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Ausbeute an freier Base nur eine sehr geringe im Verhältnis zu der angewendeten Menge an Ausgangsmaterial. Sobald daher beim Ausschütteln der mit Natriumkarbonat alkalisch gemachten Lösung des Damasceninchlorids mit Aether nichts mehr in den Aether hineinging (nach etwa 6—8 maliger Wiederholung), säuerte ich die Lösung mit Salzsäure wieder an und dunstete sie zur Trockne ein. Beim Auskochen mit absolutem Alkohol ging ein sehr beträchtlicher Teil mit bläulicher Fluorescenz in Lösung, während Chlornatrium zurückblieb. Die alkoholische Lösung befreite ich von Alkohol durch Eindunsten zur Trockne, nahm den Rückstand mit

---

[1]) Dissertation, Erlangen 1890, pag. 16.

Wasser auf und erhitzte die braun gefärbte Lösung zur Entfärbung mit etwas Tierkohle. Die jetzt fast farblos gewordene Flüssigkeit dunstete ich auf dem Dampfbade bei gelinder Wärme soweit ein, bis am Rande sich eine krystallinische Ausscheidung zeigte. Beim Stehen erhielt ich grosse, durchsichtige, rhombische, nur ganz wenig rötlich gefärbte Krystalle von derselben Form und Beschaffenheit, wie sie aus der wässerigen Lösung des durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Damascenin erhaltenen Produktes resultierten. Dieselben lösten sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, fast garnicht in Chloroform, Aether und Petroläther. Beim Polarisieren erwies sich diese Verbindung als völlig inaktiv. Bei kurzem Stehen über Schwefelsäure nahmen dieselben nichts an Gewicht ab. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wurden dagegen die Krystalle undurchsichtig, zerfielen zu Pulver und nahmen auch beträchtlich an Gewicht ab. So verloren nach 5 Tagen

1. 0,2000 g Substanz 0,0156 g an Gewicht.

0,1844 g getrockneter Substanz ergaben 0,1240 g AgCl.

Der Schmelzpunkt obigen Salzes lag bei 198—201°.

2. 0,2126 g lufttrockener Substanz ergaben 0,1339 g AgCl.

3. 0,1966 g lufttrockener Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,1078 g H_2O, 0,3316 g CO_2.

Bei der Methoxylbestimmung lieferten nach etwa anderthalbstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure

4. 0,2508 g lufttrockenen Salzes 0,2121 AgJ.

	Gefunden:				Berechnet für	
	1	2	3	4	$C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$:	$C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl$:
H_2O	7,80	—	—	—	7,64 %	—
Cl	16,59	15,52	—	—	15,07 „	16,32 %
H	—	—	6,08	—	5,94 „	—
C	—	—	46,00	—	45,86 „	—
$O \cdot CH_3$	—	—	—	13,56	13,16 „	—

Das aus obigem Chlorid hergestellte Platinsalz krystallisiert in denselben Nadeln wie das des Damasceninchlorids.

0,2158 g desselben verloren bei 60—70° 0,0182 g an Gewicht.

0,1976 g getrockneter Substanz hinterliessen 0,0506 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für	
		$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4 + 4H_2O$:	$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4$:
H_2O	8,44 %	8,53 %	—
Pt	25,60 „	—	25,21 %.

Wie aus obigem hervorgeht, besitzt dieses durch Einwirkung von Natriumkarbonat auf Damasceninchlorid erhaltene Produkt dieselbe Zusammensetzung wie das Damasceninchlorid, zeigt aber im übrigen die gleichen Eigenschaften wie die durch Behandeln von Damascenin

mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verbindung. Dem Natriumkarbonat gleich verhält sich auch das Natriumbikarbonat.

Es scheint demnach, als ob das Damascenin unter dem Einflusse von Alkalien, auch bereits von Natriumkarbonat und sogar schon von Natriumbikarbonat in der Kälte eine molekulare Umlagerung erleidet. Jedenfalls ist es sehr auffällig, dass das an und für sich in Aether leicht lösliche Damascenin bei der Abscheidung aus dem Chlorid mit Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat nur in verhältnismässig geringer Menge von Aether aufgenommen wird, und dass das aus der von Aether nicht gelösten Base zurückerhaltene Chlorid durch Natriumkarbonat keinen Niederschlag von freier Base mehr erzeugt, während bei unverändertem Damasceninchlorid durch Natriumkarbonat sofort eine weisse Fällung hervorgerufen wird.

Einwirkung von Jodmethyl auf Damascenin.

Ueber das Verhalten von Jodmethyl gegen Damascenin teilt Schneider[1]) mit, dass dasselbe bereits in der Kälte einwirkt und ein in zarten Nadeln krystallisierendes Reaktionsprodukt liefert, welches in Wasser schwer löslich ist, und schwach bitter und zusammenziehend schmeckt. Ueber die Zusammensetzung desselben macht er jedoch keine Angaben. Bei der Wiederholung dieser Versuche verfuhr ich in der Weise, dass ich die freie Base in wenig Methylalkohol löste, Jodmethyl im geringen Ueberschuss zufügte und das Gemisch in einem geschlossenen Gefässe etwa eine Stunde lang im Dampfbade gelinde erwärmte. Hierbei erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls löste ich den Rückstand in Wasser, dem ein wenig Alkohol zugefügt war, erhitzte die Lösung zur Entfärbung mit ein wenig Tierkohle und dampfte das Filtrat bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in sehr kleinen, zarten, zu kugeligen Gebilden gruppierten Nadeln, zuweilen, besonders bei langsamem Krystallisieren auch in dünnen, glänzenden Blättchen aus. Da sich beim langsamen Eindunsten auf dem Dampfbade oft mehr oder weniger gelb bis braun gefärbte Nadeln von Perjodiden bildeten, welche sich dann den weissen Krystallen beimengten, so löste ich die so erhaltenen Krystalle nochmals in ganz wenig Wasser unter gelindem Erwärmen auf, hierbei blieben die schwerer löslichen Perjodide ungelöst und konnten abfiltriert werden. Beim Erkalten des Filtrats schied sich dann das Jodmethylat in rein weissen Krystallen aus. Das Reinigen des durch Perjodid verunreinigten Jodmethylats durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Methylalkohol

[1]) Dissert. Erlangen 1890, 34.

führt nicht zum Ziel, indem hierdurch die Bildung von Perjodide nur noch begünstigt wurde.

Die rein weissen Krystalle schmolzen im lufttrocknen Zustande bei 168—170°. Beim Trocknen bei höherer Temperatur färbte sich die Substanz stark gelb. Ich verwendete daher dieselbe für die Analysen im lufttrockenen Zustande.

Bei etwa achttägigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verloren:

1. 0,2222 g Substanz 0,0190 an Gewicht = 8,55%. Beim Fällen mit Silbernitrat erhielt ich 0,1431 Ag J.

2. 0,2970 lufttrockener Substanz ergaben 0,1940 Ag J.

3. Bei der Verbrennung ergaben 0,2194 lufttrockener Substanz 0,1020 H_2O und 0,2660 CO_2.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_9H_{11}NO_3CH_3J + 2H_2O$:
H_2O.	8,55	—	—	10,02 %
J.	34,80	35,28	—	35,37 „
H.	—	—	5,16	5,01 „
C.	—	—	33,06	33,42 „

Wie aus diesen Daten sich ergiebt, ist vom Damascenin ein Molekül Jodmethyl addiert worden und dürfte dasselbe demnach den Charakter einer tertiären Base tragen. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass ich bei einem früheren Versuche zur Darstellung des Jodmethylats ein Produkt in gut ausgebildeten Nadeln erhielt, welches kein Wasser enthielt, einen weit niedrigeren Schmelzpunkt 143—145° zeigte, und einen Jodgehalt von 37,56 % lieferte.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3J = 39{,}31\,\%\,J$

$C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3J + H_2O = 37{,}24\,\%\,J$.

Durch Umsetzung des Jodmethylats mit Chlorsilber erhielt ich das entsprechende Chlorid in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Da die Krystallisationsfähigkeit dieser Verbindung keine besonders gute war, so wurde von einer Analyse derselben abgesehen und daraus das Platin- und Goldsalz dargestellt.

Platinsalz des Damasceninmethylchlorids: $(C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl)^2PtCl_4$.

Beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Damasceninmethylchlorids mit Platinchlorid im Ueberschusse blieb anfänglich die Mischung klar. Nach kurzem Stehen begann die Ausscheidung kleiner, gelbrötlich gefärbter Nadeln; beim langsamen Verdunsten verdünnterer Lösungen bilden sich grössere, durchsichtige, rotbraune Krystalle. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Verbindung lag bei etwa 181—183°. Einige Male, besonders bei etwas schnellerem

Erhitzen, fand ich denselben auch etwas höher. Beim Trocknen über Schwefelsäure, sowie auch beim Erhitzen auf 90° verlor die Verbindung nichts an Gewicht.

1. 0,2316 g der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergaben beim Glühen 0,0552 Pt.

2. 0,1968 g des bei 90° getrockneten Salzes hinterliessen 0,0474 g Pt.

3. 0,2068 g über H_2SO_4 getrocknet, ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,0714 H_2O und 0,2300 CO_2.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$(C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl)^2PtCl_4$:
Pt.	23,83	24,08	—	24,32 %
H.	—	—	3,83	3,50 „
C.	—	—	30,32	30,01 „

Goldsalz des Damasceninmethylchlorids: $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich die mit HCl stark angesäuerte Lösung des Damasceninmethylchlorids in Alkohol zu einer überschüssigen alkoholischen Goldchloridlösung zufügte, wobei die Lösungen soweit verdünnt waren, dass beim Mischen kein Niederschlag entstand. Bei langsamem Verdunsten an der Luft im Dunkeln schied sich das Goldsalz in schön ausgebildeten, dunkelgelb gefärbten, durchsichtigen tafelförmigen Krystallen, zuweilen auch in grossen Nadeln aus. Aus Alkohol, dem etwas Salzsäure und Goldchlorid zugesetzt ist, lässt sich das Salz unter Erwärmen bis zur Lösung umkrystallisieren. In Wasser ist es schwer löslich und bräunt sich schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Gold. Lufttrocken schmolz das Salz bei 153—155°. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verlor dasselbe nichts an Gewicht.

Aus 0,2570 g des Salzes wurde das Gold als Schwefelgold abgeschieden, welches beim Glühen 0,0930 g Au hinterliess. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes im Filtrat durch Kohlensäure und Fällen mit Silbernitrat erhielt ich 0,2730 Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3CH_3Cl \cdot AuCl_3$:
Au.	36,18 %	36,77 %
Cl.	26,27 „	26,56 „

Das Goldsalz scheint ziemlich labiler Natur zu sein. Trotzdem die zur Analyse verwendeten Krystalle sehr schön ausgebildet waren und gleichmässiges Aussehen besassen, ist der gefundene Goldgehalt gegen den für die Formel $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ berechneten etwas zu niedrig.

Stellte ich das Goldsalz durch Fällung des Damasceninmethylchlorid mit Goldchlorid in wässeriger Lösung dar, so erhielt ich sofort einen gelblich-weissen, amorphen Niederschlag, welcher beim Rühren

oder längeren Stehen unter Klärung der Flüssigkeit in sehr kleine, nadelförmige Krystalle überging. Bei dem so erhaltenen Goldsalz fand ich indessen wenig übereinstimmende Werte, sowohl im Gold-, wie im Chlorgehalte; dieselben fielen um mehrere Prozente gegen die berechneten zu niedrig aus. Bemerkenswert ist indessen immerhin, dass das Methylchloridadditionsprodukt des Damascenins ein beständiges Goldsalz liefert, während das Damasceningoldchlorid sehr leicht zersetzlich ist, indem der durch Goldchlorid entstandene Niederschlag schon kurze Zeit nach der Fällung sich durch Reduktion stark bräunt.

Damasceninmethylnitrat.

Dasselbe wird erhalten durch Versetzen der Lösung des Jodmethylats mit der zur Umsetzung berechneten Menge Silbernitrat. Beim langsamen Verdunsten der konzentrierten wässerigen Lösung scheidet sich diese Verbindung in derben, meist zu Drusen gruppierten Nadeln aus. Auch aus absolutem Alkohol, in welchem es etwas schwerer löslich ist, krystallisiert es gut. Den Schmelzpunkt der aus absolutem Alkohol krystallisierten Verbindung fand ich bei 120—121°. Bei der Darstellung ist die Gegenwart freier Salpetersäure, auch nur in geringer Menge, möglichst zu vermeiden, da diese namentlich beim Verdunsten der konzentrierten Lösung nicht ohne Einwirkung zu sein scheint, indem das Salz sich dabei stark gelb färbt. Auch bei der Aufbewahrung am Licht färbt sich das Damasceninmethylnitrat stark gelb.

Quecksilberdoppelverbindung des Damasceninmethylchlorids.

Dieselbe schied sich beim Versetzen der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung des Damasceninmethylchlorids mit einer kalt gesättigten Sublimatlösung zunächst als milchige Trübung aus, welche indessen beim Rühren krystallinisch wurde und in kleine, zarte Nadeln überging. Sobald durch Quecksilberchlorid keine Fällung mehr hervorgerufen wurde, liess ich den Niederschlag absetzen und saugte ihn ab. In kaltem Wasser ist diese Doppelverbindung schwer löslich. In heissem Wasser unter Zusatz von etwas Quecksilberchloridlösung gelöst, schied sich die Verbindung beim Erkalten in zarten, glänzenden, zu Drusen gruppierten Nadeln, bei langsamerem Verdunsten in kompakten, harten, durchsichtigen Krystallen aus. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Bei 145—148° erweichte die Substanz zu einer trüben Masse, welche erst bei 158—160° zu einer durchsichtigen Füssigkeit schmolz. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verloren die Krystalle fast nichts an Gewicht.

0,3240 der so getrockneten Substanz ergaben 0,1430 Hg S u. 0,2632 Ag Cl.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot HgCl_2$:	$C_9H_{13}NO_4 \cdot CH_3Cl \cdot HgCl_2$:
Hg.	38,04 %	39,89 %	38,42 %
Cl.	20,09 „	21,19 „	20,46 „

Die für Hg und Cl gefundenen Werte würden für die für die Formel $C_9H_{11}NO_3CH_3ClHgCl_2$ berechneten zu niedrig sein und wäre nur noch die Annahme möglich, dass die Verbindung noch ein Mol. H_2O enthielt, welches beim Trocknen über Schwefelsäure nicht abgegeben würde.

Das Damasceninchlorid liefert zum Unterschiede von dem Methylchloridadditionsprodukt mit $HgCl_2$ keine Doppelverbindung.

Schneider berichtet zwar, dass Sublimat mit Damasceninsalzen sofort eine weisse Fällung giebt; indessen erhielt ich dieselbe nicht.

Vorstehende Daten übergebe ich zunächst der Oeffentlichkeit, ohne damit die weitere Untersuchung des Damascenins abzuschliessen. Eine Reihe von bereits begonnenen Versuchen konnte wegen Mangel an Material noch nicht beendigt werden und behalte ich mir daher deren Veröffentlichung in einer späteren Mitteilung vor.

Ueber das Tiliadin, einen Bestandteil der Lindenrinde.

Von Dr. Walter Braeutigam.

(Eingegangen den 1. VIII. 1900.)

Eine vorläufige Mitteilung über einen cholesterinartigen Körper in der Rinde der Linde hatte ich bereits im Jahre 1898 in der „Pharm. Ztg.“ No. 105 veröffentlicht. Damals hatte ich die Beobachtung gemacht, dass der Rückstand des Aetherauszuges der frischen Lindenrinde, eine bräunliche klebrige Masse, mit 90 % kaltem Alkohol behandelt, sich nur zum Teil löste, während der unlösliche Teil, in Aether gelöst, nach dessen Verdunsten eine gelbe klebrige Substanz hinterliess, in welcher sich, unter dem Mikroskop betrachtet, Krystalle zeigten.

Um nun die Krystalle von der klebrigen Beimengung, welche eine harzähnliche Masse war, zu trennen, wurde der Aetherrückstand mit 5 % Kalilauge gekocht, das Unlösliche auf einem Filter gesammelt und so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende eine alkalische Reaktion nicht mehr zeigte.

Den geringen Filterrückstand behandelte ich, nachdem er getrocknet war, mit Aether. Darin löste er sich. Hierauf liess ich die

Aethersolution auf einem Uhrschälchen verdunsten und erhielt eine kleine Menge atlasglänzender Krystalle, die nur geringe Verunreinigungen erkennen liessen.

Das günstige Resultat dieser Vorprüfung veranlasste mich, grössere Mengen frischer Lindenrinde in Arbeit zu nehmen. Die Rinde wurde zunächst mit Aether (0,720) erschöpft und der so erhaltene Auszug filtriert. Nach dem Verdunsten des Aethers wusch ich den Rückstand so lange mit kaltem 90 % Alkohol aus, bis derselbe sich nicht mehr färbte.

Die Untersuchung der alkoholischen Lösung ergab, dass diese, ausser einer klebrigen Masse, auch noch geringe Mengen von Vanillin enthielt, aber keine der früher erwähnten Krystalle.

Das im Alkohol Unlösliche war ebenfalls von klebriger Beschaffenheit und wurde zunächst mit 5 % Kalilauge behufs Verseifung der harzähnlichen Masse gekocht. Danach wurde das durch den Verseifungsprozess Nichtgelöste auf einem Filter gesammelt und hierauf mit heissem Wasser ausgewaschen. Alsdann trocknete ich den Rückstand und löste ihn in Aether auf. Eine Probe dieser Solution, auf dem Uhrschälchen zur Verdunstung gebracht, liess unter dem Mikroskope atlasglänzende Kryställchen erkennen. In dieser waren noch geringe Verunreinigungen zu beobachten, die hauptsächlich aus beigemengter Seife bestanden. Um diese nun zu entfernen, verdunstete ich den Aether, nahm den Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol auf und versetzte diese Lösung mit einer wässerigen Solution von Chlorcalcium, um die vorhandene geringe Menge von Seife in Kalkseife zu verwandeln.

Hierauf verdampfte ich das Ganze auf dem Wasserbade bis zur Trockne und extrahierte dann mit Aether. Die Aetherlösung liess nach dem Verdunsten die Krystalle fast rein erscheinen, und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem, absolutem Alkohol oder heissem Essigäther konnten diese frei von fremden Beimengungen erhalten werden.

Das Auswaschen des Aetherrückstandes mit Alkohol hat verschiedene Vorteile. Zunächst geht die Verseifung schneller vor sich und das Entfärben der Krystalle vermittelst Tierkohle fällt weg; ausserdem hat man nicht nötig, behufs Entfernung des Vanillins die ätherische Lösung mit einer wässerigen Solution von Natriumbisulfit auszuschütteln, da dessen geringe Menge in den Aetherauszug übergeht.

Bei meinen weiteren Versuchen über eine bequemere Darstellungsweise der genannten Krystalle hatte ich beobachtet, dass, wenn man mehrere Aetherauszüge in ein und demselben Kolben destilliert, sich aus den erhaltenen konzentrierten Lösungen betr. Krystalle an der Wandung und am Boden des Destillier-Kolbens ansetzen. Will man

die ausgeschiedenen Krystalle, welche sich unter dem Mikroskope als Plättchen von verschiedener Grösse, Form und Stärke zeigten, ohne Verseifung gewinnen, so hat man nur dafür zu sorgen, dass genügend Aether in dem Destillierkolben zurückbleibt, damit die klebrige Masse in Lösung erhalten wird. Hierauf stellt man den Kolben zum weiteren Absetzen der Krystalle an einen nicht zu kühlen Ort, da sich sonst in der Kälte oft harzartige Substanzen abscheiden, welche dann das Reinigen der Krystalle erschweren. Nachdem dies geschehen ist, giesst man die überstehende Flüssigkeit, worin sich die etwa vorhandenen Krystalle von Vanillin gelöst befinden, von den ausgeschiedenen Krystallen ab und reinigt sie durch Umschütteln mit wenig kaltem Essigäther von der anhängenden klebrigen Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Essigäther oder Alkohol abs. erhält man die reinen Krystalle, welche aus Plättchen von verschiedener Grösse und Stärke bestehen und den Cholesterinkrystallen sehr ähneln. Sollen die in der Aetherlösung zurückgebliebenen Krystalle gewonnen werden, so verfährt man wie früher angegeben.

Die Ausbeute der Krystalle, welche äusserst leicht sind, ist sehr gering; denn ein Kilo Lindenrinde giebt ungefähr 0,3 bis 0,5 Gramm. Die so gewonnenen Krystalle zeigten sich unter dem Mikroskop als Plättchen, jedoch konnte ich auch Krystallnadeln erkennen.

Bei meinen weiteren Untersuchungen hatte ich beobachtet, dass die nadelförmigen Krystalle oft ganz verschwanden, während die Plättchenformen immer vorhanden waren.

Ich fand, dass die nadelförmigen Gebilde besonders stark auftraten, wenn ich die Rinde von der Westseite des Baumes entnommen hatte, welche zum grössten Teile mit Grünalgen bedeckt war. Entfernte ich den grünen Belag sorgfältig mittelst Bürsten vor der Bearbeitung der Rinde, so bemerkte ich nur ganz vereinzelte Nadel-Krystalle.

Diese Beobachtung veranlasste mich, den grünen Algenanflug zu sammeln und zu untersuchen.

Zunächst liess dessen vorgenommene mikroskopische Prüfung ihn als *Pleurococcus vulgaris* erkennen.

Wurde dieser mit Aether ausgezogen, so schieden sich beim Verdunsten die oben beobachteten nadelförmigen Krystalle aus. Dieselben Krystallformen wurden erhalten, wenn man an Stelle des Aethers Alkohol abs. oder Essigäther verwendete. Diese Untersuchung hatte mir gezeigt, dass der grüne Algenanflug, bestehend aus *Pleurococcus vulgaris*, jene beobachteten Krystallnadeln lieferte, über welche ich in einer späteren Arbeit berichten werde.

Da diese Krystallnadeln sich bedeutend leichter in denen hier

in Frage kommenden Lösungsmitteln auflösten als die Krystallplättchen, so war eine Trennung beider leicht möglich.

Die Krystalle, über welche diese Arbeit handelt, waren geruch- und geschmacklos und bestanden in der Hauptsache aus farblosen, glänzenden Plättchen, deren Gestalt und Grösse abhängig war von der Art und der Konzentration des Lösungsmittels, sowie von der Temperatur, bei welcher sie auskrystallisierten. Aus einer heissen konz. Solution von absolutem Alkohol, 90 %igem Spiritus, Aether und Essigäther scheiden sie sich als ein weisses Pulver aus, das, unter dem Mikroskope betrachtet, aus im Grunde rechteckigen dünnen Plättchen bestand, während sie aus einer konz. kalten alkoholischen Lösung, welche man der Selbstverdunstung überliess, sich als makroskopische Krystallplättchen absonderten. In Xylol sind sie leicht löslich und scheiden sich aus einer konz. heissen Solution desselben als lange Plättchen aus, welche oft zu Kreuzen, bezw. Sternen verbunden waren.

Liess ich dagegen eine kaltgesättigte Xylollösung mit diesen Krystallen ohne Anwendung von Wärme verdunsten, so erhielt ich lange Plättchen von fast 2 cm Grösse.

In kaltem, wie in kochendem Wasser blieben sie ungelöst, ebenso in Alkalien. Unlöslich zeigten sie sich ferner in Salz- und Salpetersäure, und es konnte, nachdem sie auf dem Wasserbade mit ihnen zur Trockne verdampft waren, eine äusserliche Veränderung der Krystalle nicht wahrgenommen werden. In kalter Schwefelsäure lösten sich die Krystalle mit roter Farbe, welche beim Erwärmen in Schwarz überging. Löslich waren die Krystalle in Aether (0,720 Spez. Gew. = 0,225 %), Essigäther, Alkohol abs., Spiritus (90 % = 0,084 %), Chloroform (6 %), Essigsäureanhydrid, Phenol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Ligroin und Benzin.

Die Lösungen reagierten neutral, und Polarisationsversuche mit Chloroformlösungen zeigten eine Rechtsdrehung. Ferner liessen sich die Krystalle beim vorsichtigen Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt verflüchtigen.

Das Verhalten dieses Körpers zu Alkalien und Säuren, sowie zu den verschiedenen Lösungsmitteln und seine Darstellungsweise veranlassten mich zu der Vermutung, dass er eine cholesterinartige Masse sei.

Um nun näheren Aufschluss darüber zu erlangen, wurden mit den aufgefundenen Krystallen Cholesterinreaktionen vorgenommen.

Zunächst versuchte ich die von Hesse[1]) angegebene Prüfung, welche auf dem Verhalten von cholesterinartigen Körpern zu Schwefel-

[1]) Ann. der Chemie Bd. 211, 283. Hesse, Salkowsky, Zeitschr. für analyt. Chemie Bd. 26, 572.

säure und Chloroform beruht. Einige Centigramme von den fraglichen Krystallen wurden in 2 ccm Chloroform gelöst, hierauf 2 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und die Mischung dann umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Cholesterin und bei Phytosterin soll die Chloroformlösung sich blutrot, dann kirschrot bis purpurn färben, während die Schwefelsäure eine starke grüne Fluorescenz zeigt. In meinem Falle färbte sich die Chloroformlösung rot und nahm später eine rotviolette Färbung an, während sich die Schwefelsäure braunrot färbte und schwach fluorescierte.

Eine weitere Prüfungsmethode ist die von Liebermann[1]). Dieser fand, dass, wenn man reine konzentrierte Schwefelsäure in eine kalt gehaltene, gesättigte Lösung von Cholesterin in Essigsäureanhydrid träufelt, sich die Lösung vorübergehend blau färbt.

Bei der Prüfung der fraglichen Substanz entstand zunächst auf Zusatz einiger Tropfen von konzentrierter reiner Schwefelsäure eine rötliche Färbung der unteren Schicht, die auf weiteres Zutropfen an Umfang gewann, während die obere Schicht gelblich erschien, und beim leichten Schwenken des Reagierglases sich gleichfalls rötlich färbte, welche Färbung bald in Rotgelb überging. Andere Prüfungen, welche vorgenommen wurden, waren die von Schiff[2]). Dieser fand, dass, wenn eine kleine Menge Cholesterin mit einem Tropfen Salpetersäure gelinde erwärmt wurde, nach diesem ein gelber Fleck zurückbleibt, der, noch warm mit HN_3 übergossen, rot wird (Unterschied des Cholesterins von Harnsäure).

Bei meinen Versuchen mit den betr. Krystallen konnte ich eine Rotfärbung nicht wahrnehmen, wohl aber eine gelblichrote.

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle wurde zu 228—229° C. ermittelt. Die bis jetzt ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen der bekannten cholesterinartigen Körper schwanken zwischen 125 und 160° C. und nur das Lupeol[3]) weist einen Schmelzpunkt von 204° C. auf.

In neuerer Zeit hat Thoms[4]) in einer vorläufigen Mitteilung über Cerin, wofür er die empirische Formel $C_{32}H_{54}O_2$ aufgestellt hat, und welches er zu den Phytosterinen zählt, den Schmelzpunkt dieser Substanz zu 249° C. ermittelt. Demnach würde das Cerin den höchsten Schmelzpunkt von den bis jetzt bekannten cholesterinartigen Körpern besitzen.

Auf Grund dieser Beobachtungen hatte ich in meiner vorläufigen Mitteilung diesen krystallinischen Körper, welchen ich, zum Unter-

---

[1]) Ber. der chem. Ges. Bd. 18, 1804.

[2]) Ann. der Chemie Bd. 115, 313.

[3]) E. Schmidt, Pharm. Chemie 1896, Bd. 2, 643.

[4]) H. Thoms, Ueber die chemischen Bestandteile des Korkes. Pharm. Centralh. 1898, No. 39.

schiede von Tiliacin[1]), einem Glykosid aus den Lindenblättern, Tiliadin genannt habe, in die Reihe der Phytosterine (Pflanzencholesterine) gestellt. Wie weit ich hierzu berechtigt war, wird sich aus den hier angeführten Versuchsreihen ergeben.

Die Untersuchung des Tiliadins auf Stickstoff ergab mit Natronkalk, sowie nach dem Verfahren von Lassaigne und Dumas ein negatives Resultat. Die Elementaranalysen ergaben folgende Daten:

	Substanz ergaben	CO_2	H_2O
I.	0,0973 g	0,2851	0,0908
II.	0,1260 „	0,3735	0,1174
III.	0,1069 „	0,3142	0,1001
IV.	0,1300 „	0,3815	0,1202.

Hieraus berechnen sich folgende Prozente an C und H:

	I.	II.	III.	IV.
C.	79,9	80,34	80,16	80,04
H.	10,38	10,35	10,43	10,27.

woraus sich die Formel $C_{21}H_{32}O_2$ ergiebt.

Die ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen die Richtigkeit dieser Formel; denn der Formelausdruck $C_{21}H_{32}O_2$ verlangt ein Molekulargewicht von 316 und gefunden wurde 297.

Nach der Auffindung der empirischen Formel stellte ich nun Versuche an, um zu einem Aufschluss über die Konstitution dieses Körpers zu gelangen. Zunächst behandelte ich die betr. Krystalle mit Salzsäure.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich je 1 g Tiliadin mit konzentrierter Salzsäure 5 Stunden lang auf 150—160° C. Beim Oeffnen der Einschmelzrohre war nur ein ganz geringer Druck zu konstatieren. Die so behandelten Krystalle liessen äusserlich keine Veränderung erkennen, auch die vorgenommenen Krystallisationsversuche zeigten gleichfalls keine Abänderung; auch der Schmelzpunkt war derselbe geblieben. Bei den Einschlussversuchen hatten demnach die physikalischen Eigenschaften der Tiliadin-Krystalle eine Veränderung nicht erfahren; doch wurde vorsichtshalber noch eine Prüfung der Krystalle auf einen event. Chlorgehalt vorgenommen.

Das Resultat war jedoch ein negatives. (Glühen mit gebranntem Marmor.) Demnach hat also die Salzsäure weder eine physikalische noch eine chemische Veränderung der Krystalle hervorgerufen.

Hieran schlossen sich die Versuche mit den Halogenen. Von diesen konnten die Chlor- und Bromverbindungen dargestellt werden. Eine Verbindung des Tiliadins mit Jod konnte dagegen, trotz verschieden vorgenommener Versuche, nicht erhalten werden.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Vergl. E. Schmidt 1896, Bd. 2, 1583.

Zur Chlorierung des Tiliadins löste ich es in Chloroform und leitete Chlorgas hindurch, welches ich nach der von Lassar-Cohn[1]) angegebenen Methode entwickelte. Eine Anwendung von Wärme fand nicht statt. Nachdem eine Chloraufnahme seitens des Tiliadins nicht mehr zu bemerken war, was sich durch die grünliche Färbung des freien Chlors zu erkennen gab, verdampfte ich das Chloroform, und es blieb zurück eine klebrige, gelbe, harzartige Masse. Diese war amorph und löste sich leicht in Aether, Chloroform, Essigäther usw., dagegen schwieriger in Alkohol. In Wasser, Kalilauge war sie unlöslich und gab auch an letztere selbst beim Kochen nichts ab.

Aus alkoholischer Lösung wurde diese Masse als gelblichweisse Flocken auf Zusatz von Wasser ausgeschieden. Die Lösungen reagierten neutral. Um nun nachzuweisen, dass hier eine Chlorverbindung vorlag, löste ich die harzartige Masse in Alkohol auf, setzte dann etwas alkoholische Kalilauge hinzu, um etwa vorhandenes freies Chlor zu binden, und schied sie hierauf durch Hinzugiessen von Wasser als gelblichweisse Flocken aus dieser Lösung aus. Nachdem der erhaltene Niederschlag von der alkalischen Reaktion befreit war, wurde er getrocknet und dann in Chloroform gelöst. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels trocknete ich die erhaltene harzartige Substanz noch einige Stunden lang bei 100° C. und glühte sie hierauf mit chlorfreiem entwässerten Natronkarbonat und Salpeter in einem Reagenzglase. Der Glührückstand, in chlorfreier Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt, liess eine starke Chlorreaktion erkennen. Hierdurch war der Beweis erbracht, dass diese harzartige Masse eine Chlorverbindung des Tiliadins war.

Die mit diesem Körper vorgenommenen Krystallisationsversuche waren ohne Erfolg.

In ihrem physikalischen Verhalten ähnelt diese Verbindung sehr dem Chlorid des Isocholesterins. E. Schulze[2]) hatte als Chlorverbindung des letzteren eine gelbe, harzartige Masse dargestellt, welche leicht in Aether etc., dagegen schwer in Alkohol löslich war.

Die andere Halogenverbindung des Tiliadins, welche mir darzustellen gelang, war die mit Brom. Dieselbe erhielt ich beim Eintragen von in Chloroform gelöstem Brom in eine Lösung von Tiliadin in Chloroform. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhielt ich eine gelbe harzartige Masse, welche in ihren physikalischen Eigenschaften der Chlorverbindung glich. Sie löste sich leicht in Aether, Chloroform etc., schwerer in Alkohol und erweichte bereits beim Kochen mit Wasser; sie löste sich in alkoholischer Kalilauge ohne an dieselbe

[1]) Vergl. Lassar-Cohn S. 161.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) 7, 163.

etwas abzugeben und wurde auf Zusatz von Wasser aus dieser als gelbe Flocken ausgefällt.

Der Nachweis, ob hier eine Bromverbindung vorliege, wurde in derselben Weise ausgeführt, wie mit der Chlorverbindung, und die Prüfung ergab, dass die harzartige Masse Brom enthielt. Auch die mit diesem Körper angestellten Krystallisationsversuche waren gleichfalls ohne Resultat.

Eine Bromverbindung des Isocholesterins hatte E. Schulze nicht dargestellt.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Tiliadin ziemlich widerstandsfähig. Um die Krystallplättchen zu oxydieren, löste ich sie in Eisessig und fügte dann allmählich fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu. Hierauf verdünnte ich mit Wasser, wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelblicher Schaum bildete, filtrierte und entsäuerte den Filterrückstand durch Auswaschen mit Wasser. Den getrockneten Rückstand zog ich dann mit Aether aus und erhielt nach dessen Verdunsten Krystalle, welche nicht die geringste Veränderung zeigten.

Bei der Wiederholung dieses Versuches erwärmte ich die Eisessiglösung und erhielt nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, welche durch eine gelblichweisse, harzartige Masse zusammengeklebt waren. Mittelst Alkohols konnten jedoch beide von einander getrennt werden, und die Prüfung der abgesonderten Krystalle zeigte, dass dieselben unveränderte Tiliadinkrystalle waren.

Die amorphe harzartige Masse war gelblichweiss und löste sich leicht in Alkohol, sowie bei längerem Erwärmen in Kalilauge. Diese Lösung stellte eine trübe Flüssigkeit dar, welche weder durch Filtration noch durch Absetzenlassen geklärt werden konnte. Setzte ich der alkoholischen Solution eine spirituöse Bleizuckerlösung zu, so erfolgte eine Fällung nicht. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag unter 100^0 C.; denn beim Kochen mit Wasser wurde sie bereits weich. Um nun eine grössere Ausbeute dieses Oxydationsproduktes zu erhalten, hatte ich bei meinen weiteren Versuchen gefunden, dass, wenn ich in eine kochende Lösung von Tiliadin in Eisessig allmählich Kaliumpermanganat eintrug, eine vollständige Ueberführung der Krystallplättchen in die harzartige Masse stattfand. Oxydationsversuche mit Chromsäure führten zu demselben Resultat.

Eingehende Studien über die Oxydationsprodukte des Cholesterins durch Kaliumpermanganat hat Laschinow[1]) gemacht. Derselbe fand bei seinen Oxydationsversuchen unzersetztes Cholesterin, harzige Stoffe, drei verschiedene Säuren und Trioxycholesterin.

[1]) Journ. der Russ. chem. Ges. 9, 82.

Die mit diesem Oxydationsprodukt des Tiliadins ausgeführten Elementaranalysen ergaben:

	Substanz	ergaben CO_2	H_2O
I.	0,1879 g	0,4995	0,1653
II.	0,1696 „	0,4510	0,1458.

Woraus sich folgende Prozente ergeben:

	C	H
I.	72,49	9,77
II.	72,52	9,55.

Auf diese Werte stimmt annähernd die Formel: $C_{21}H_{32}O_4$, welche dem Dioxyd des Tiliadins entspräche.

Zunächst wurden nun weitere Versuche mit dem Tiliadin vorgenommen, und zwar dessen Acetylierung.

Die Acetylierung des Cholesterins gelang Berthelot[1]) durch einfaches Erhitzen mit Essigsäure, während Reinitzer[2]) Essigsäureanhydrid verwendete und denselben Erfolg hatte.

Auf Grund dieser beiden Berichte kochte ich einen Teil des Tiliadins mit Essigsäure, den anderen mit Essigsäureanhydrid fünf Stunden lang am Rückflusskühler. Nach diesem befreite ich die Krystalle von der anhängenden Säure und nahm zunächst eine mikroskopische Prüfung vor. Diese liess nicht die geringste Abweichung von der Krystallform erkennen. Auch die ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen ergaben, dass durch dieses Erhitzen mit den beiden Säuren eine Aenderung des Schmelzpunktes nicht eingetreten war. Zu demselben Resultat gelangte ich, als ich die betr. Krystallplättchen mit Acetylchlorid behandelte, wodurch es Löbisch[3]) gelungen war, das Cholesterin zu acetylieren.

Da eine Acetylierung des Tiliadins mit den beiden Säuren durch Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke nicht zu erreichen gewesen war, so glaubte ich, mit Hilfe grösseren Druckes und erhöhter Wärme dieses zu erzielen.

Einige Gramme der betr. Substanz wurden daher mit Essigsäureanhydrid in einer Glasröhre eingeschlossen und dann fünf Stunden lang einer Temperatur von 150—160 ^{0} C. ausgesetzt.

Nach diesem wurde das erkaltete Einschlussrohr geöffnet, wobei eine Gasentwickelung nicht beobachtet werden konnte, die erhaltenen Krystalle zeigten weder eine Veränderung in der Krystallform, noch in dem Schmelzpunkte.

Eine Acetylierung des Tiliadins war somit nicht möglich gewesen, ich schritt daher zu dessen Benzoylierung. Zu diesem Zwecke

---

1) Annales de chimie et de physique 3. série 56, 54.
2) Monatshefte für Chemie 9, 428.
3) Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 5, 513.

löste ich das Tiliadin in Pyridin und fügte dann tropfenweise Benzoylchlorid hinzu. Nach diesem verdünnte ich jene Solution mit Wasser, wodurch sich ein gelber Schaum an der Oberfläche zeigte, welcher sich durch Filtrieren von der übrigen Flüssigkeit leicht trennen liess.

Nachdem ich den Schaum mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen hatte, um ihn von dem anhängenden Pyridin zu reinigen, behandelte ich denselben mit mässig erwärmtem 90 % Alkohol.

Hierbei konnte ich beobachten, dass sich ein krystallinischer Körper am Boden des Gefässes absetzte, welcher selbst beim Kochen ungelöst blieb. Den Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und wusch ihn dann mit warmem Alkohol aus, um ihn von der etwa noch vorhandenen Benzoesäure zu befreien. Die so erhaltenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigäther gereinigt und zeigten in chemischer wie in physikalischer Beziehung nicht die geringste Abweichung von den Tiliadinkrystallen.

Zu demselben Ergebnis gelangte ich, als ich die Pyridinlösung auf 30° C. erwärmte. Ein nicht günstigeres Resultat erhielt ich, als ich die Pyridinlösung bis zum Sieden erhitzte und, nachdem ich die Flamme entfernt hatte, Benzoylchlorid hinzufügte.

Nach diesen Versuchen war noch in Betracht zu ziehen das Verhalten dieser Krystalle den Alkalien gegenüber. Gegen diese schienen sich die Krystalle gleichfalls indifferent zu verhalten.

Mit Kali- oder Natronlauge längere Zeit gekocht, konnte keine Veränderung an denselben wahrgenommen werden, desgleichen nicht, wenn sie mit alkoholischer Kalilauge 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurden. Anders verhielt sich dagegen die krystallinische Substanz, als ich sie mit alkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang im Einschlussrohr auf 150° C. erhitzte. Nach dem Oeffnen des Rohres konnte keine Gasentwickelung beobachtet werden, und die vorgenommene Untersuchung der alkoholischen Kalilauge zeigte, dass auch keine Kohlensäurebildung stattgefunden hatte.

Die in der Kalilauge befindlichen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und von der anhängenden Kalilauge durch Auswaschen mit Wasser befreit. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden atlasglänzende Kryställchen erhalten, welche unter dem Mikroskope sich als Nadeln erwiesen, die dicht zusammen gelagert ein filzartiges Aussehen hatten.

Trotz mehrfach vorgenommener Krystallisationsversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln konnte eine Ueberführung dieser Krystallnadeln in die Plättchenform nicht beobachtet werden. Ferner zeigten sich die erhaltenen Nadeln weit löslicher (in 90 % Alkohol 0,568 % und in Essigäther 2,57 %) als die Krystallplättchen, und die ausgeführte

Schmelzpunktbestimmung zeigte, dass die Krystallnadeln schon bei 179—180° C. anfingen zu schmelzen, während doch die Krystallplättchen den Schmelzpunkt von 228—229° C. aufgewiesen hatten.

Durch ausgeführte Reaktionsprüfungen mit Schwefelsäure und Chloroform, sowie mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure konnte keine Abweichung von denen der Krystallplättchen wahrgenommen werden. Die Krystallnadeln verflüchtigen sich gleichfalls beim vorsichtigen Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung.

Ausser dem krystallinischen Spaltungsprodukte wurde noch eine geringe Menge eines harzartigen Körpers erhalten, welcher schwerer in Alkohol löslich war, als die Krystallnadeln, wodurch eine Trennung beider leicht herbeigeführt wurde.

Die harzartige Substanz löste sich leicht in Chloroform, Aether und Essigäther und zeigte sich indifferent gegen Alkalien und Säuren.

Bei der Verbrennung lieferten die Krystallnadeln folgende Werte:

	Substanz ergaben	CO_2	H_2O
I.	0,1334 g	0,3998	0,1181
II.	0,1465 „	0,4415	0,1282.

Hieraus berechnen sich folgende Prozente an C und an H.

	I.	II.
C.	81,73	82,19
H.	9,83	9,72.

Aus obigen gefundenen Werten erhält man die Formel: $C_{18}H_{18}O$. Das Molekulargewicht für diese aufgestellte Formel berechnet, ergiebt 190. Durch ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann wurde das Molekulargewicht dieses Körpers zu 209 gefunden.

Wurden die Tiliadinkrystalle in schmelzendes Kalihydrat gebracht, so trat zunächst eine Bräunung der Krystalle ein, während das geschmolzene Kalihydrat sich anfangs rotviolett und beim weiteren Erwärmen blaugrün färbte. Die Untersuchung der Schmelze ergab, dass sich hierbei indifferente harzartige Körper gebildet hatten.

Auf das Auftreten von Oxalsäure hatte ich bei dieser Untersuchung besonders Rücksicht genommen, zumal letztere Säure sich nicht selten beim Schmelzen der Bitterstoffe mit Kali- oder Natronhydrat bildet.

Die Farbenreaktion dürfte vielleicht als eine Identitätsprüfung auf Tiliadin angesehen werden; denn die Auflösung mit roter Farbe in Schwefelsäure teilt es mit verschiedenen Körpern. Das erhaltene Spaltungsprodukt des Tiliadins lieferte bei den Oxydationsversuchen und bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf dasselbe gleichfalls harzartige Körper. Ebenso konnte eine Acetylierung und Benzoylierung dieser Krystallnadeln nicht bewirkt werden.

Schlussbemerkung.

Das Tiliadin zeigt sowohl bez. seines Vorkommens, als auch seines Verhaltens manche Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Cholesteringruppe.

Das Isocholesterin gleicht nicht nur dem Tiliadin gegenüber dem Liebermann'schen Reagenz und in der physikalischen Beschaffenheit seiner Chlorverbindung, sondern beide sind auch rechtsdrehend, während die meisten Cholesterinen die Polarisationsebene nach links drehen. Ferner kann das Tiliadin gleich dem Cholesterin unzersetzt destilliert werden; ersteres bei einer Temperatur von ca. 275° C., letzteres bei ca. 360° C. Ebenso indifferent, wie die Cholesterine sich gegenüber den Alkalien unter gewöhnlichen Verhältnissen verhalten, war dies bei dem Tiliadin der Fall.

Diesen Aehnlichkeiten stehen jedoch bemerkenswerte Verschiedenheiten gegenüber.

Die Cholesterine sind bekanntlich einwertige Alkohole von der Formel: $C_nH_{2n-8}O$ und mit 1 Molekül Krystallwasser. Jedoch rechnet man noch verschiedene Körper von anderer Zusammensetzung zu den Cholesterinen, wie z. B. das Lupeol[1]), einen Alkohol von der Formel: $C_{26}H_{42}O = C_nH_{2n-10}O$, das Cupreol[1]): $C_{20}H_{34}O + H_2O = C_nH_{2n-6}O$, das Cerin nach Thoms[2]): $C_{32}H_{54}O_2$ etc.

Würde das Tiliadin zu dieser Gruppe gehören, so würde die Formel für dasselbe: $C_{21}H_{30} \cdot OH + H_2O$ lauten.

Wie verhält es sich zunächst mit dem Krystallwasser? Um hierüber Aufschluss zu erhalten, erhitzte ich das Tiliadin, welches ich vorher zwei Tage im Exsiccator getrocknet hatte, mehrere Stunden auf 125° C. Die alsdann vorgenommenen Wägungen ergaben, dass kein Gewichtsverlust stattgefunden hatte. Dasselbe Resultat erhielt ich mit allen Krystallen, gleichgültig ob sie aus Chloroform, Aether oder Alkohol abgeschieden waren. Hieraus geht deutlich hervor, dass das Tiliadin kein Krystallwasser enthält.

Die andere Frage würde sein: Ist im Tiliadin eine Hydroxylgruppe vorhanden?

Dies ist mit Nein zu beantworten, da sonst eine Acetylierung oder Benzoylierung hätte stattfinden müssen, wie wir dies bei allen Cholesterinen finden. Einen weiteren Punkt gegen meine frühere Ansicht liefert das Verhalten von Säuren gegenüber dem Tiliadin.

So konnte Hoppe[3]) bereits durch einfaches Auflösen von Cholesterin in Eisessig seine essigsaure Verbindung erhalten. Anders verhielt es

---

1) Vergl. E. Schmidt 1896, S. 643 und 644.
2) Vergl. S. 559 dieser Arbeit.
3) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, 545.

sich mit meinem Körper. Dieser konnte selbst bei höherer Temperatur und unter grösserem Druck durch dieselbe Säure nicht verändert werden.

Ebenso vermochten kalte, sowie kochende Salpetersäure eine Veränderung der Krystallplättchen nicht zu bewirken. Erst als ich das Tiliadin mit dieser Säure einschloss und hierauf eine Temperatur von 160° C. 5 Stunden lang hatte einwirken lassen, erhielt ich ein indifferentes, amorphes, weisses Pulver, dass sich in Chloroform, Aether etc. löste und nach dessen Verdunsten sich als eine harzartige Masse erwies. Die angestellten Krystallisationsversuche mit dieser harzartigen Substanz führten zu keinem Ziel, und die vorgenommene Untersuchung der abfiltrierten Salpetersäure konnte über etwaige Bildung von anderen Körpern keinen Aufschluss geben.

Wir haben ferner gesehen, dass sich das Tiliadin gegen die meisten Agentien unter gewöhnlichen Verhältnissen als höchst indifferent zeigt, was bei den Cholesterinen nicht der Fall ist. Erst mit Hilfe von grösserem Druck und erhöhterer Temperatur oder auch durch letztere allein vermochten die Agentien etwas auszurichten, indem sie dasselbe zum grössten Teil in harzartige Massen verwandelten.

Aus allen diesen Anführungen geht hervor, dass das Tiliadin nicht in die Reihe der Cholesterine zu stellen ist. Da das Tiliadin auch nicht den Charakter eines Glykosides trägt, so muss es zunächst dahingestellt bleiben, welcher Gruppe von organischen Verbindungen dasselbe einzureihen ist.

Fassen wir die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammen, so sind es folgende:

1. Reindarstellung eines bis jetzt noch nicht dargestellten krystallinischen Körpers (Tiliadin) aus der Rinde der Linde, sowie die Darstellungen eines krystallinischen Spaltungsproduktes dieser Substanz, ihrer Chlor- und Bromverbindungen und eines Oxydationsproduktes.

2. Aufstellung der empirischen Formel für das Tiliadin, sowie für dessen Oxydations- und Spaltungsprodukte.

3. Nachweis von Vanillin in der Rinde der Linde.

4. Auffindung eines krystallinischen Körpers in dem *Pleurococcus vulgaris*.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

Beiträge zur Kenntnis der Angosturarinden.

Von C. Hartwich und M. Gamper.

(Eingegangen 6. August 1900.)

Zu den Drogen, welche im Verlauf der letzten Jahrzehnte aus dem Arzneischatz so gut wie verschwunden sind, gehört die Angosturarinde. Wenn dies auch als Zeichen einer sehr geringen Verwertung derselben auf medizinischem Gebiet betrachtet werden muss, so ist ihr Konsum im allgemeinen doch nicht zurückgegangen, da die Rinde zur Herstellung bitterer Liköre in weitgehendem Maſse Verwendung findet.

Dieses Verschwinden vom pharmazeutisch-medizinischen Gebiet ist bekanntlich in erster Linie auf die zahlreichen Vergiftungen zurückzuführen, welche vorkamen durch Verwechslung der Angosturarinde mit der giftigen Rinde von Strychnos nux vomica L., wodurch erstere zu Anfang dieses Jahrhunderts eine so grosse und traurige Berühmtheit erlangt hat. Die Gefahr, dass dergleichen wieder vorkommt, liegt gegenwärtig viel näher wie früher, da die Rinde nicht mehr in die Hände des sachverständigen Apothekers gelangt, sondern aus dem angeführten Grunde in diejenigen von Laien.

Gelegentlich einer Studienreise im Jahre 1898 fand der eine von uns, dass in Hamburg grosse Quantitäten Rinde als Angosturarinde lagerten und anstandslos verkauft wurden, die sicherlich diese Bezeichnung nicht verdienten. Es kam dazu, dass in der pharmakognostischen Sammlung des eidg. Polytechnikums in Zürich sich seit einer Reihe von Jahren eine ganze Anzahl Muster echter und falscher Angosturarinden, die von verschiedenen Seiten eingegangen waren, angesammelt hatten, und dass in den letzten Jahren in solchen Rinden, die als Angostura verkauft wurden, Alkaloide gefunden wurden, welche die Reaktionen des Strychnins und Brucins gaben, so dass die Möglichkeit vorlag, dass eine ähnliche Vermengung, wie zu Anfang dieses Jahrhunderts wieder stattfinde.

Diese Gründe veranlassten uns, die Angosturarinde, sowie ihre uns zugänglichen Verfälschungen und Substitutionen von neuem einer Untersuchung zu unterwerfen. Dabei verfolgten wir als Hauptzweck, die Rinden möglichst genau anatomisch zu untersuchen und zu beschreiben, um ihre Erkennung und Identifizierung zu erleichtern. In zweiter Linie wurden ihren wichtigen Bestandteilen, wo uns aus-

reichendes Material zur Verfügung stand, Aufmerksamkeit zugewendet und endlich war es uns möglich, durch die freundliche Bereitwilligkeit des Hr. Privatdozent Dr. Cloetta auch einige Rinden physiologisch prüfen zu lassen. Es mussten diese letztern Versuche bei Rinden, die noch wenig oder garnicht bekannt waren, aus den eingangs angeführten Gründen besonders interressant sein.

Wir geben nun in folgendem die Resultate an dieser Stelle kurz zusammengefasst wieder, wobei wir bemerken, dass die ausführliche Arbeit unter dem Namen des einen von uns, (Gamper) mit Abbildungen besonders erscheinen wird.

Bevor wir auf die nähere Beschreibung der Rinde eintreten, ist es notwendig, in ganz kurzen Zügen die Geschichte der Angosturarinde zu bringen; denn nur durch genaueres Studium derselben haben wir uns einigermafsen die zahlreichen Verfälschungen und Substitutionen der Angosturarinde erklären können.

Nachrichten, dass bereits Mutis Kenntnis hatte und Gebrauch von der Angusturarinde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts machte, sind unsicher. 1789 machten zwei englische Aerzte, William und Ewers in Trinidad eifrigen Gebrauch von der Rinde und sandten Muster davon nach Europa. Bald folgten weitere Nachrichten.

Ueber ihre Abstammung war man noch längere Zeit im Unklaren. Während die einen sie für eine Chinarinde hielten, waren andere geneigt, sie von einer *Magnolia* oder von der *Brucea antidyssenterica* abzuleiten.

Alexander v. Humboldts Reise 1802 brachte neue Aufschlüsse, aber auch neue Verwirrung in die Kenntnisse der Abstammung der Angosturarinde. Der berühmte Gelehrte und mit ihm sein Reisegefährte Bonpland begegneten der Rinde anscheinend zuerst bei Santa Fé, westlich von Cumana, wo sie bei den Missionaren als vorzüglichstes Fiebermittel im Gebrauch war, zugleich entdeckten sie auch in der Umgegend den sie liefernden Baum und nahmen Exemplare mit sich. Im weiteren Verlaufe ihrer Reise trafen sie die Rinde wiederum am Orinoco an und als beide Reisenden in der Stadt Angostura am Fieber erkrankten, wurden sie selbst mit der Rinde behandelt. Während dieser Zeit erfuhr Humboldt, dass die Stammpflanze der Angosturarinde ganz in der Nähe am Rio Carony wachse. Da er jedoch nicht selbst hingehen konnte, sie zu holen, liess er sich durch einen scheinbar vertrauenswerten Mann Exemplare holen, und schickte dieselben samt dem in Cumana gesammelten Material mit den nötigen Hinweisen an Willdenow in Berlin. Dieser bestimmte die Pflanze und nannte sie Bonplaud zu Ehren *Bonplandia trifoliata.*

Als im Jahre 1816 der englische Gelehrte Hancock die nämlichen Gebiete am Orinoco bereiste und ebenfalls Bekanntschaft machte mit der Angosturarinde und ihrer Stammpflanze, fielen ihm Widersprüche zwischen seinen Beobachtungen auf und der Beschreibung der *Bonplandia.* Er kam zu dem Resultate, dass Humboldt nicht die Stammpflanze der echten Angosturarinde gesehen und Exemplare davon an Willdenow gesandt habe

Hancock gab seiner Pflanze den Namen *Galipea officinalis*. Dieser Irrtum Humboldt-Willdenows war auf zwei Dinge zurückzuführen, einerseits auf die offenbar unzuverlässige Person, welche Humboldt nur blütenlose Zweige von Carony gebracht hatte und andererseits auf die Thatsache, dass zu gleicher Zeit, als Humboldt in Cumana war, in jener Gegend eine zweite Fieberrinde, Cusparinde genannt, im Gebrauch war, welche nach ihrem Aussehen und in botanischer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der Angosturarinde aufwies.

Die spätere Zeit hat Hancock Recht gegeben und wir wissen jetzt, dass Humboldt die die echte Rinde liefernde Pflanze garnicht vollständig gesehen hat. Wir erfahren aber so, dass neben der echten Angostura in Südamerika eine zweite, ihr sehr ähnliche angewendet wurde. Beide kamen nach Europa und es wurden meist beide als Angosturarinde bezeichnet. Diese Verwechslung war auch insofern von weiteren Folgen begleitet, als in der pharmazeutisch-botanischen Litteratur beide Pflanzen häufig mit einander verwechselt oder für identisch gehalten wurden. Diese Verwirrung hat indessen für das die Angosturarinde konsumierende Publikum keinen Schaden angerichtet, wie es die anfangs des 19. Jahrhunderts erfolgte Substitution derselben mit der giftigen Rinde von *Strychnos nux vomica* in hohem Mafse hat. Die infolge der letzteren eingetretenen Todesfälle führten zu eingehenden Untersuchungen, aber auch zu behördlichen Verboten und Warnungen vor dem Gebrauch der Angosturarinde, welche dadurch alles Vertrauen verlor und aus dem Arzneischatz fast ganz verschwand. Sie wird aber gegenwärtig noch von der englischen, französischen und spanischen Pharmakopöe aufgeführt.

In den 70er Jahren vorgekommene Verfälschungen veranlassten Oberlin und Schlagdenhauffen[1]) zu einer eingehenden Untersuchung der Rinde und ihrer Verfälschungen. Dieselbe zeitigte eine Menge neuer und interessanter Resultate, unter anderem auch die, dass die Gattung Esenbeckia ebenfalls eine falsche Angosturarinde liefere. Wir werden uns im folgenden vielfach auf diese Untersuchungen beziehen und versuchen, eine Anzahl von Lücken in derselben auszufüllen, oder ihre Resultate zu erweitern.

Da aus den Ergebnissen unserer botanischen Vorstudien geschlossen werden musste, dass für die Substitutionen hauptsächlich die Gattungen: *Galipea, Cusparia* und *Esenbeckia* in Betracht kamen, so wurde zunächst versucht, durch Untersuchung völlig authentischen Materiales, das uns Herr Prof. Dr. Radlkofer aus dem Münchener Herbarium, fast durchweg von Martius stammend, zur Verfügung stellte, Unterschiede im Bau der Rinden der drei Gattungen aufzufinden. Wir waren uns darüber allerdings von vornherein klar, dass die Resultate aus diesen Untersuchungen, die mit Herbarmaterial angestellt wurden, sich nicht ohne weiteres auf ältere Rindenstücke, aus

---

[1]) Oberlin und Schlagdenhauffen, Etude historique et chimique de différentes écorces de la famille des Diosmées. Nancy 1878.

denen die Handelsware besteht, würden übertragen lassen. Um so erfreulicher war es, als sich dennoch deutliche Unterschiede in den Gattungen herausstellten, die sich bei den Handelsrinden wiederfanden.

Die Gattung Galipea war unter den Mustern durch folgende Arten vertreten:

No. 1 *Galipea multiflora Schult. (syn. Gal. jasminiflora St. Hil.)*,
„ 2 „ *trifoliata Aubl.*,
„ 3 „ *bracteata (St. Hil.) Engl.*,
„ 4 „ *laxiflora Engl.*

Als Gattungscharakteristika führen wir an:

Korkzellen unverdickt, teilweise mit braunem Inhalt; primäre Rinde mit primären Fasern, welche stets zu grösseren Bündeln vereinigt sind: ferner mit grösseren oder kleineren Sekreträumen schizolysigenen Ursprunges. Zahlreiche Raphidenbündel. Ueber die sekundäre Rinde ist, weil sie schwach entwickelt, wenig zu sagen.

Es können vorkommen Einzelkrystalle von Ca-Oxalat in den die Fasern umgebenden Zellen; ferner vereinzelte Steinzellen in den äusseren Teilen der primären Rinde. Ausserdem waren zu bemerken Gerbstoffzellen mit lebhaft braunem Inhalt in der primären und sekundären Rinde und einzelne rindenständige Gefässbündel.

Wir können konstatieren, dass sich fast alle diese Merkmale bei der echten Angosturarinde wiederfinden. Wir nennen die Raphidenbündel und Einzelkrystalle, die Sekreträume, die primären Fasern und die hier und da vorkommenden Steinzellen der primären Rinde. Die Korkzellen der Angosturarinde können verdickt sein, es ist indessen leicht möglich, dass diese Verdickung erst an älteren Rinden auftritt.

Alle diese Thatsachen, und speziell das Vorkommen der Raphidenbündel, lassen es keinem Zweifel unterliegen, dass die in späterem beschriebene echte Angosturarinde von einer Galipeaart abstamme.

Die Gattung Cusparia hatte unter den Mustern folgende sechs Vertreter:

No. 1 *Cusparia Fontanesiana (St. Hil.) Engl.*,
„ 2 „ *heterophylla (St. Hil.) Engl.*,
„ 3 „ *ovata (St. Hil.) Engl.*,
„ 4 „ *obovata (Nees et Mart) Engl.*,
„ 5 „ *odoratissima (Lindt) Engl.*,
„ 6 „ *grandiflora Engl.*

Diese Gattung unterscheidet sich durch eine Reihe von Merkmalen von der vorigen. Der Kork ist ungefähr derselbe, unverdickt mit meistens braunem Inhalt; Steinzellen sind in zwei verschiedenen Formen vorhanden: isodiametrische und langgestreckte, welche an die Stabzellen falscher Chinarinden erinnern. In allen Arten sind ferner

anzutreffen stark verdickte, zu Bündeln vereinigte primäre Fasern, ferner Sekreträume, oft nahe an den Kork gerückt. Primäre und sekundäre Rinde enthalten in wechselnden Mengen Oxalatdrusen, letztere ist nur schwach entwickelt mit deutlich obliterierten Siebröhren.

Einzelne Arten weisen Einzelkrystalle von rhombischer Form, Trichome, sekundäre Fasern und schwach verdickte Steinzellen auf.

Am auffallendsten bei dieser Gruppe sind in erster Linie die Oxalatdrusen und es liess sich daraus sogleich der Schluss ziehen, dass wegen der verschiedenen Krystallform, in der das Oxalat hier und in der echten Rinde vorkommt, die Stammpflanze der letzteren kaum bei den Cusparien zu suchen sei. Indessen würde es nicht richtig sein, diesen Befund bei ganz junger Rinde ohne weiteres auf die Droge zu übertragen, da es bekannt ist, dass mit dem Alter ein Wechsel in den Formen des Oxalates stattfinden kann. Ich verweise z. B. auf die von Geiger[1]) bei Pilocarpusarten gemachten Beobachtungen. Es unterstützen uns indessen in unserer Annahme noch die spezielle Form der vorhandenen Steinzellen, die von den nur in geringer Anzahl in der echten Angosturarinde vorkommenden sehr abweichen.

Engler[2]) will die Hancock'sche Pflanze, welche die echte Droge liefert, zur Gattung Cusparia ziehen. Wir machen darauf aufmerksam, dass der anatomische Befund dies nicht unterstützt, sondern dass danach die Pflanze bei der Gattung Galipea als *Galipea officinalis Hancock* zu belassen ist. Diese Ansicht wird auch durch die botanischen Verhältnisse, welche wir später kurz berühren wollen, unterstützt.

Die Gattung Esenbeckia war vertreten durch:

No. 1 *Esenbeckia Riedeliana Engl.*,
„ 2 „ *pentaphylla Griseb.*,
„ 3 „ *pilocarpoides Engl.*, syn. *castanocarpa Griseb.*,
„ 4 „ *grandiflora Mart.*,
„ 5 „ *leiocarpa Engl.*,
„ 6 „ *intermedia Mart.*,
„ 7 „ *febrifuga A. Juss.*

Sämtliche Arten weisen einen Kork auf, bestehend aus auf dem Querschnitt quadratischen, an der Innenwand stark verdickten Zellen. Die primäre Rinde enthält grosse Sekreträume und kleinere Einzelkrystalle von Oxalat, welche gegen das Holz hin grösser werden und Verwachsungen und Uebergänge zu Drusen aufweisen. Primäre, zu

---

[1]) Dr. H. Geiger. Beiträge zur pharmakognostischen und botanischen Kenntnis der Jaborandiblätter. Ber. d. d. pharm. Ges. 1897.

[2]) Engler und Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien 1897. III. Abt. 4 und 5.

Bündeln vereinigte Fasern. Sekundäre Rinde schwach entwickelt und ohne Fasern.

Im Parenchym der primären Rinde können braune (Gerbstoff-) Zellen und ausserdem Steinzellen auftreten.

Die Rinden dieser Gattung sind im grossen und ganzen in diesem jungen Zustande sehr wenig charakteristisch. Sie erschweren dadurch auch einen Schluss zu ziehen auf die in späterem beschriebene Esenbeckiarinde. Analog sind in beiden zunächst nur die zahlreichen Einzelkrystalle, auch einseitige Verdickung der Korkzellen. Bemerkenswert ist dagegen die Abwesenheit von Steinzellen in der jungen Rinde, während in den alten Rindenstücken sehr viele solche auftreten.

Die systematische Stellung der drei Gattungen wollen wir nur kurz berühren. Sie gehören der Familie der Rutaceae an.

Unterfamilie Rutoideae-Cusparieae. Esenbeckia fällt in die Gruppe der Pilocarpinae, Galipea und Cusparia in die Gruppe der Cuspariinae derselben.

Hier möchten wir sodann mit wenigen Worten auch zu sprechen kommen auf die geringen Unterschiede, welche die von Humboldt an Willdenow gesandte Stammpflanze der Cusparinde und diejenige der echten Angosturarinde aufweisen.

Galipea offic. Hancock ist ein Baum von 10—12 m Höhe, Blätter 1—3zählig; länglich-elliptisch, glatt, glänzend. Inflorescenz end- oder achselständige Rispen. Kelch klein, 5zähnig, glockenförmig, behaart. Blumenkrone röhrig, aus 5 ungleichen Blumenblättern zusammengesetzt. 7 Staubgef., davon nur 2 fertil. Fruchtstand 5 Kapseln, 2 oder 3 fehlschlagend, zuerst glatt, bei der Reife zottig, jede Kapsel enthält 2 kugelige, schwarze Samen, wovon meistens einer fehlschlägt.

Cusparia trifoliata (Willd.) Engl. ist ein bis 24 m hoher Baum. Bl. dreizählig; die einzelnen Blättchen lanzett-oval; ganzrandig, glatt; mit drüsigen Punkten besetzt, abwechselnd. Inflorescenz eine langgestielte Rispe, Stiele behaart, Blüten weiss. 5 Staubgef., davon 2 fertil. Frucht aus fünf am Grunde verwachsenen Kapseln mit je einem nierenförmigen Samen.

Beschreibung der Rinden.

I. Cort. Angosturae verus.

Echte Angosturarinde.

Stammpflanze: *Galipea officinalis Hancock.* Rutaceae.

Die Heimat der Gattung Galipea, repräsentiert durch 6 Arten, sind die schattigen Wälder im Norden Südamerikas. Unsere Species

ist hauptsächlich am Orinoco zu suchen. Die zahlreichen in der Litteratur angegebenen Fundorte, soweit ich sie auffinden konnte, liegen an diesem Flusse zwischen dem 62.°—66.° w. L. Wir nennen davon die Missionen Alta Gracia, Upata, Carony und andere. Ob die Angabe, wonach die Art auch in Columbien und in Guiana wachsen soll, etwa auf einer Verwechselung mit einer anderen Art beruht, vermögen wir nicht zu sagen.

Beschreibung der Rinde. Die im Handel vorkommenden Rindenstücke stammen von Zweigen oder jungen Stämmen, besitzen eine wechselnde Grösse von 5—20 cm Länge, 2—8 cm Breite, 3 mm Dicke und sind röhren- oder rinnenförmig oder flach. Die äussere Seite der Rinde ist bedeckt mit einer gelblich-grauen Korkschicht von wechselnder Dicke, welche ausserdem an einzelnen Stellen einen weichen hellockerfarbenen, schwammigen und mehlartigen Ueberzug aufweist, der mit dem Fingernagel leicht entfernt werden kann. Dieser Ueberzug, der aus von einander getrennten Korkzellen besteht, ist ziemlich charakteristisch, aber nicht überall vorhanden, weil er sich eben leicht abreibt. Borkebildung konnte nur undeutlich nachgewiesen werden; doch können an älteren Stücken Anhaltspunkte gefunden werden, welche das Abstossen von primärer Rinde durch Borkebildung verraten. Der Bruch der echten Angosturarinde ist kurz, weder splitterig noch faserig, sondern ziemlich glatt. Auf dem dunkelbraunen Querbruch treten die Sekretbehälter und Faserbündel als glänzende Punkte hervor.

Auf dem Querschnitt findet sich zu äusserst eine in ihrer Dicke sehr wechselnde Korkschicht, bestehend aus rechteckigen, entweder nur nach aussen oder nur nach innen, in vielen Fällen jedoch gleichmässig verdickten, zuweilen braunen, oft etwas zusammengedrückten Korkzellen. Die innerste Partie besteht aus durchweg dünnwandigen Zellen, sie dürfte ein Phelloderm sein. Das Parenchym der Mittelrinde wird, wenn eine solche noch vorhanden, gebildet von tangential gedehnten, unverdickten Zellen, welche sehr viel Stärke führen. Ferner sind in wechselnden Mengen charakteristische Bündel von Oxalatraphiden anzutreffen. Die vom blossen Auge bereits bemerkten zahlreichen Sekretbehälter zeigen einen Durchmesser von 60—130 μ. Dieselben finden sich auch reichlich später in der sekundären Rinde und machen in letzterer fast durchweg und in ersterer fast immer den Eindruck von einfachen Parenchymzellen, die etwas vergrössert erscheinen. Nur selten haben wir in der primären Rinde solche gesehen, bei denen wir einen lysigenen Ursprung annehmen möchten, was insofern von Interesse ist, als nach Solereder[1]) bei

[1]) Solereder, Systematische Anatomie der Dicotyledonen, Stuttgart 1898.

den Rutaceen in der primären Rinde lysigene Sekretbehälter nie fehlen; jedenfalls haben wir solche letzteren Ursprunges in dünnen Zweigen von Galipea jasminiflora, wie Solereder anführt, und bei anderen Arten ebenfalls gefunden. In dem Parenchym zerstreut finden sich sodann Bündel primärer Bastfasern, welch letztere bei stärkerer Vergrösserung geschichtet erscheinen. Steinzellen kommen in der primären Rinde nur spärlich und selten vor und sind in diesem Falle ganz nahe dem Kork gelagert. Sie gehören sicher mindestens z. T. dem Phelloderm an.

Die sekundäre Rinde ist charakterisiert durch Bündel und Platten von sekundären Bastfasern. Dieselben treten meistens in den älteren Teilen des Bastes auf, während der jüngere fast frei von jeglicher Art sklerotischer Elemente ist. Da wo diese Gruppen von Markstrahlen durchbrochen werden, sind die Zellen der letzteren ebenfalls verholzt und deutlich getüpfelt. Die Markstrahlen selbst bestehen aus stehenden und liegenden Zellen, sind 2, selten 3 Zellreihen breit, lassen aber zuweilen auf kürzere Strecken eine erhebliche Verbreiterung erkennen. Sie sind auf dem Tangentialschnitt bis 30 Zellreihen hoch.

Die sekundären Fasern, welche mittelst Schulze'schem Reagens isoliert werden konnten, waren knorrig und spindelförmig. Ihre Enden sind meist charakteristisch zugespitzt oder gegabelt; ihre Länge variiert zwischen 270—630 μ, ihre Breite zwischen 40 u. 80 μ. In dem Weichbast zwischen den Faserbündeln bilden die zusammengefallenen Siebröhren tangentiale Bündel. Die Sekretbehälter der sekundären Rinde verteilen sich auf Bast und Markstrahlen und besitzen eine unverholzte Membran. Als ein weiteres sehr charakteristisches Merkmal der Rinde sind zu nennen lange, parallel der Achse gestellte prismatische Einzelkrystalle von Ca-Oxalat. Dieselben sind besonders auf Tangentialschnitten längs den Faserbündeln leicht sichtbar. Sie machen jedoch bei näherem Zusehen nicht den Eindruck von Kammerfasern. In den Markstrahlen sind sie nicht anzutreffen.

Die einzelnen Stücke der Rinden zeigen im Bau so weitgehende Unterschiede, dass wir anfangs glaubten, Rinden verschiedener Abstammung unter den Händen zu haben. Es finden sich nämlich Stücke darunter, die der sklerotischen Elemente (Steinzellen und Fasern) vollständig entbehren und wieder andere, in denen beide so reichlich vorhanden sind, dass man sie, wie gesagt, für verschiedene Rinden halten möchte. Die Untersuchung einer sehr grossen Anzahl von Stücken hat aber so viele Zwischenformen und Stadien gezeigt, also z. B. Stücke, die nur Steinzellen und keine Fasern oder wiederum nur Fasern und keine Steinzellen oder beide nur sehr spärlich enthielten, dass eben so viel Uebergangsformen vorhanden sind, die an der Einheitlichkeit

der Rinden doch nicht Zweifel aufkommen lassen. Es ist uns keine andere Rinde bekannt, die im Bau so weitgehende Unterschiede erkennen lässt.

Betr. die Inhaltsstoffe der echten Rinde verweise ich auf die von Beckurts und seinen Schülern erzielten und im Arch. d. Pharm. [1]) veröffentlichten Resultate.

Falsche Angosturarinden.

Cortex Cuspariae.

Cusparinde.

Unter den Rindenmustern, die wir von Herrn Prof. Radlkofer aus München erhalten hatten, fand sich auch ein solches, welches mit „Casca de Angostura Braz. an vero Bonplandia trifol. Willd.“ bezeichnet war und aus „St. Amarum, Cap Bahia“ stammte. In seinem äusseren Habitus, speziell auf der Aussenseite, zeigte die Rinde grosse Aehnlichkeit mit der echten Angosturarinde, indem sie ebenfalls mit einem gelblichweissen schwammigen Kork bedeckt ist; ihre Innenseite ist dagegen bedeutend dunkler und von grauschwarzer Farbe. Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich, dass diese Rinde in ihrem anatomischen Bau ganz bedeutend von der Galipearinde abweicht und zwar speziell durch die Abwesenheit der langen, prismatischen Krystalle und der Raphidenbündel; kurze Krystalle sind vorhanden. Auch der Geschmack ist ein erheblich stärker bitterer.

Bezeichnung, äusserer Habitus und Geschmack lassen keinen Zweifel aufkommen, dass wir es hier mit jener in dem geschichtlichen Teil erwähnten Rinde zu thun haben, welche in der Gegend von Cumana gewonnen, von den Eingeborenen Cusparinde genannt wird und von der Willdenow die Stammpflanze fälschlicherweise als Stammpflanze der echten Angosturarinde beschrieb.

Da ausserdem keine Veranlassung vorliegt, an der Richtigkeit der Bestimmung jenes genannten Rindenmusters zu zweifeln, das seinem äusseren Aussehen nach offenbar vom Baum abgeschnitten und keine Handelsware ist, so geht daraus hervor, dass der Baum viel weiter nach Süden vorkommt, als die bisherigen Angaben vermuten lassen, wenn er nicht vielleicht aus einer Kultur stammt.

Zu unserer Freude zeigte sich nun bei näherem Zusehen, dass sich unter den übrigen Rindenmustern noch zwei Rindenmuster befanden, die denselben anatomischen Bau zeigten, es waren dies: ein

---

[1]) Archiv der Pharmazie 1897, pag. 518—684.

Muster aus Strassburg, bezeichnet: „*Cort. Angostur. spur.* 1877 aus London erhalten, kein Strychnin führend" und ein Muster aus London, bezeichnet als: „*False Cusparia bark,* vielleicht eine Esenbeckiaspecies (?) Im Verkauf 1880; wieder auf dem Markt erschienen 1899".

Es geht daraus mit Deutlichkeit hervor, dass die Cusparinde noch heutzutage auf dem Markte erscheint und ebenso unsere Aufmerksamkeit verdient wie die übrigen Rinden. Aber nicht nur dies, wir glauben mit dieser Entdeckung auch jenen ungenauen Nachrichten feste Form geben zu können, welche stets noch von einer zweiten Angosturarinde sprachen, wobei in erster Linie an die Humboldt'sche Rinde zu denken war.

Beschreibung der Rinde.

Stammpflanze: *Cusparia febrifuga Humboldt, Syn. Bonplandia trifoliata Willd., Bonplandia Angostura Rich., Angostura Cuspare Roem.* und *Schult., Cusparia trifol. Engl., Galipea Cusparia St. Hil.*

Die uns zur Verfügung stehenden Rindenstücke gleichen zunächst, wie schon erwähnt, im Aeusseren sehr der echten Rinde, sowohl in Form, Grösse und Farbe. Nur der etwas dunklere Bruch und die braunschwarze Farbe der Innenseite weichen davon ab.

Viel deutlichere Unterschiede treten dagegen auf bei Betrachtung des mikroskopischen Baues. Der Kork wird gebildet von unverdickten flachen Zellen. Auf denselben folgt zunächst eine 4—6 Zellreihen starke, dünnwandige Phellodermschicht, ähnlich derjenigen, wie sie in der folgenden Rinde näher beschrieben ist. Nahe dem Periderm finden sich im wenig charakteristischen Parenchym der Mittelrinde hie und da wenige einzelne oder zu kleinern Gruppen vereinigte Steinzellen. Raphidenbündel sind keine vorhanden. Kurze Einzelkrystalle kommen nur in geringer Anzahl vor und unterscheiden sich so in Form und Menge auf den ersten Blick von den langen prismatischen Krystallen der echten Rinde. Primäre wie sekundäre Rinde weisen in grosser Zahl Fasern auf, welche zu grossen regelmässig angeordneten, tangentialen Bündeln vereinigt sind. Es will uns scheinen, dass diese grosse Zahl und auch die grössere Regelmässigkeit in der Anordnung ebenfalls als ein Unterschied aufgefasst werden können. Die Zellen der die Faserbündel durchbrechenden Markzellen sclerosieren nicht. Die Fasern sind glatt, beidseitig zugespitzt und stark in einander gekeilt. Sekretbehälter konnten nicht aufgefunden werden. Stärke vorhanden.

Die Rinde enthält in geringer Menge Alkaloid, das wir, da uns nur wenige Stückchen von Rinde zu Gebote standen, nicht genauer untersuchen konnten, das aber jedenfalls weder die Eigenschaften der Galipea-Alkaloide, noch die des Esenbeckins der nächsten Rinde besitzt

Wir bemerken noch zum Schluss, dass die Abbildung, die Lanessan[1]) von der echten Angosturarinde giebt, nicht schlecht auf die Cusparinde, keineswegs aber auf jene passt.

Cort. Esenbeckiae.

Esenbeckiarinde.

Stammpflanze: *Esenbeckia febrifuga A. Jussieu (Syn. Evodia febrifuga St. Hil).*

Ueber Gewinnung und Ausfuhr dieser Rinde konnte nichts näheres in Erfahrung gebracht werden. Dagegen ist sicher, dass Hamburg mit Vorliebe als Einfuhrhafen benutzt wird. So ist uns bekannt, dass 1888 ca. 4000 kg Esenbeckiarinde unter dem Titel *Cortex Angosturae von Curaçao* dorthin kamen. Neuerdings ist diese Rinde wiederum in grossen Mengen in Hamburg auf Lager und wird wie schon eingangs erwähnt, als Angosturarinde verkauft. Wir bemerken noch, dass keines unserer Muster die richtige Bezeichnung führt und dass erst die Auffindung des charakt. Esenbeckins uns auf die Spur für die Ermittlung der Abstammung führte.

Die bis dahin erschienenen Beschreibungen der Esenbeckiarinde, z. B. von Oberlin u. Schlagdenhauffen l. c.; von Möller[2]), sind zum Teil sehr lückenhaft, diese Lücken auszufüllen durch genauere Untersuchungen nach mehreren Richtungen haben wir uns zur Aufgabe gestellt.

Die Rinde ist an den Stücken, die keine Borkebildung zeigen, aussen von silberweisser oder mehr bräunlicher Farbe. Sie lässt reichlich kleine, punktförmige oder gestreckte Lenticellen erkennen, zuweilen auch schwärzliche Punkte, von Flechten herrührend. Die abgesprengten Borkeschuppen hinterlassen Gruben, welche an die „Conchas“ der Chinarinden erinnern.

Anatomischer Bau. Der Kork wird gebildet von ca. 6—10 Reihen kleiner, von der einen Seite her fast völlig verdickter Zellen, die infolge dieser Verdickung unter dem Mikroskop stark das Licht brechen. Dieser Korkschicht folgt eine Lage von 6—8 Reihen dünnwandigem Phelloderma, gebildet aus farblosen Zellen.

Das Parenchym der Mittelrinde weist sehr viel Stärke und bräunliche Inhaltsstoffe auf, welche vorwiegend aus Gerbstoff und Phlobaphenen bestehen dürften. Im ganzen Parenchym treffen wir weiter Einzelkrystalle von Ca-oxalat an, die sich auch im Parenchym

---

1) Flückiger-Hanbury, Histoire des Drogues d'origine végétale, augmentée par Lanessan, Dr. J. L., Paris 1878.

2) Möller, Anatomie der Baumrinden 1882.

der sekundären Rinde finden. Besonders reichlich sind sie aber in den ältesten Partien der primären Rinde gegen das Phelloderm und um die zu erwähnenden Gruppen von Steinzellen. Diese letztern sind sehr ausgedehnt, schliessen aneinander und bilden parallel verlaufende, tangentiale Streifen, welche nur durch die 1—2, selten 3 Zellen breiten Markstrahlen unterbrochen werden, welche sie unverdickt passieren.

Die mittelst Schulze'schem Reagens isolierten sklerotischen Elemente zeigen recht verschiedene Form. Es kommen ziemlich axial gestreckte, fast an Fasern erinnernde, sowie kurze isodiametrische und sogar tangential gestreckte vor. Die kurzen Zellen sind den langen häufig reihenweis angelagert und sitzen dann zwischen kurzen, spitzen Fortsätzen, welche den isolierten langen Zellen auf der einen Seite ein kammartiges Aussehen verleihen. Diesen Gruppen von Steinzellen angelagert oder auch in die Gruppen eingelagert, finden sich die zahlreichen Zellen mit Oxalatkrystallen, welche so gleichsam einen Panzer um dieselben bilden. Die Höhe der Markstrahlen variiert zwischen 10 und 20 Zellen. Sekretbehälter von ungefähr dem doppelten Durchmesser der umgebenden Parenchymzellen sind in primärer wie sekundärer Rinde zerstreut, nicht aber sind sie in den Markstrahlen anzutreffen.

Obwohl es ursprünglich nicht unsere Absicht war, die Esenbeckiarinde auch nach der chemischen Seite hin zu untersuchen, so regten uns doch Widersprüche, welche sich zwischen unseren Untersuchungen und denjenigen von Oberlin und Schlagdenhauffen l. c. ergaben und das liebenswürdige Zurverfügungstellen einiger Kilo Rinde von seiten der Firma E. H. Worlée zu einigen Versuchen an. Wir geben im folgenden jedoch nur die erzielten Resultate an, verweisen im übrigen auf die ausführliche Arbeit.

Aetherisches Oel. Oberlin und Schlagdenhauffen negieren in ihrer Arbeit das Vorkommen eines solchen. Die aufgefundenen Sekreträume liessen uns dies unwahrscheinlich erscheinen.

Durch Destillation mittelst Dampf vermochten wir ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, gelbliches Oel zu isolieren, das zimmtähnlichen Geruch besass und sich auf der Wärme der Hand zu verflüssigen begann. Was die Quantität anbetrifft, so ergab sich ein mittlerer Gehalt von 0,11 % ätherischem Oel. Der Schmelzpunkt war nicht genau bestimmbar, er bewegte sich zwischen 37—42°, was offenbar darauf zurückzuführen sein wird, dass das Oel kein einheitlicher Körper ist.

Alkaloide. Die Resultate, welche unsere Versuche zeitigten, waren ebenfalls von denjenigen Oberlin und Schlagdenhauffen's verschieden.

Genannte Forscher isolierten ein Alkaloid, dem sie den Namen Evodin gaben und das von schön weisser Farbe gewesen sein soll.

Wir verfolgten bei der Isolierung einen etwas anderen Weg und gelangten auch zu anderen Resultaten.

Die Prüfung auf ein flüchtiges Alkaloid hatte einen negativen Erfolg.

Wir schicken voraus, dass nach unserer Untersuchung die Rinde nicht ein, sondern 5 Alkaloide enthält, die sich durch die Reihenfolge verschiedener Ausschüttelungen trennen lassen.

Die Isolierung geschah folgendermassen aus einem Auszug der Rinde, welcher mit 1% Weinsäurelösung durch Perkolation bis zur Erschöpfung hergestellt wurde.

A. Lösung mit NaOH alkalisch gemacht. Es wird mit Aether ausgeschüttelt = Alkaloid α = **1,573%**.

B. Lösung mit NH_3 ammoniakalisch gemacht. Es wird mit Aether ausgeschüttelt = Alkaloid β.

C. Lösung mit NaOH alkalisch gemacht. Es wird mit Chloroform ausgeschüttelt = Alkaloid γ.

Alkaloid β + Alkaloid γ = **0,456%**.

D. Lösung mit NH_3 ammoniakalisch gemacht. Es wird mit Chloroform ausgeschüttelt = Alkaloid δ = **0,011%**.

E. Lösung mit NaOH alkalisch gemacht. Es wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt = Alkaloid ε = **0,389%**.

Gesamtmenge der Alkaloide = **3,936%**.

Zu diesem Resultate ist folgendes zu bemerken. Alle 5 Alkaloide waren teilweise verunreinigt und bildeten meistens einen braunroten Firnis. Eine Reinigung konnte nur bei α und ε vorgenommen werden. Aber trotz wiederholten Auflösens in verschiedenen Lösungsmitteln, Entfärbens etc. gelang es nicht, die Alkaloide wie Oberlin und Schlagdenhauffen l. c. weiss und krystallinisch zu erhalten.

Von Alkaloid α hatten wir uns eine grössere Menge dargestellt und unterwarfen dasselbe einer etwas eingehenderen Untersuchung. Es bildete wie schon erwähnt, einen schön braunroten Firnis, schwerlöslich in Benzin und Wasser, leichtlöslich in den übrigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol etc.

Es lag sehr nahe, dieses Alkaloid α, welches der Menge nach zu schliessen entschieden das wichtigste der in der Esenbeckiarinde enthaltenen Alkaloide ist, mit dem von Oberlin und Schlagdenhauffen isolierten und Evodin genannten Alkaloidgemenge zu vergleichen. Das Resultat war ein überraschendes, indem beide dieselben Farbenerscheinungen mit Oxydantien gaben. Insbesondere war das Auftreten einer Grünfärbung charakteristisch. Diese letztere erhielten

wir besonders schön auf folgende Weise: man löst eine Spur Alkaloid in Eisessig, setzt der Lösung eine Spur $FeCl_3$ zu und unterschichtet mit konzentrierter H_2SO_4. Es entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine schöne grüne Zone, die stundenlang anhält. — Speziell diese Reaktion ist charakteristisch für das Alkaloid α; denn die übrigen 4 Alkaloide geben sie nicht. Man wird daher den Namen Evodin, mit welchem, wie ich eben gezeigt habe, Oberlin und Schlagdenhauffen ein Alkaloidgemenge bezeichneten und nicht ein einziges Alkaloid, am besten fallen lassen und mein Alkaloid α in Esenbeckin umtaufen.

Sehr interessant waren sodann einige Reaktionen, welche dieses Alkaloid gab und welchen eine gewisse Aehnlichkeit mit der bekannten Strychninreaktion nicht abzusprechen ist. Wir berührten diese Thatsache schon in der Einleitung und lassen in folgendem kurz die Reaktionen folgen:

HJO_3 erzeugt sofortige Blaufärbung, in violett-rosa übergehend,
K-bichromat und konzentrierte H_2SO_4 erzeugt schnell vorübergehende blau-violett-rosa Färbung.

Durch die oben angeführte charakteristische Esenbeckinreaktion ist jedoch eine Verwechslung der beiden Alkaloide und damit auch der Rinden zur Unmöglichkeit geworden.

Die physiologischen Versuche, deren Ausführung wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Privatdozenten Dr. Cloetta zu verdanken haben, lieferten folgende Resultate:

I. 4 g der Rinde werden mit ½ %iger Weinsäurelösung bis zur Erschöpfung perkoliert. Die Lösung enthält sämtliche Alkaloide, nämlich

0,1574 g Gesamtalkaloid = 0,0629 g Esenbeckin.

Das Perkolat wird vor der Verwendung mit neutralem Bleiacetat gefällt, mit H_2S entbleit, der H_2S wird durch einen CO_2-Strom verjagt.

1 cm^3 der Lösung, entsprechend

0,0078 g Gesamtalkaloid = 0,0031 Esenbeckin,

einem Frosch injiziert: leicht Parese nach 2 Stunden; am folgenden Tage Erholung.

2 cm^3 der Lösung, entsprechend

0,0156 g Gesamtalkaloid = 0,0062 Esenbeckin,

dasselbe in erhöhtem Mafse.

3 cm^3 der Lösung auf 1 cm^3 eingedampft, entsprechend

0,0234 g Gesamtalkaloid = 0,0093 Esenbeckin,

nach 2 Stunden zunehmende Lähmung, die nach 6 Stunden zum Tod führt.

Versuche mit dem Alkaloid Esenbeckin

in 60 %igem Alkohol gelöst giebt:

1 cm^3 = 0,018 g in 3 Stunden tötliche Lähmung,

in saurer, wässeriger Lösung

1 cm^3 = 0,015 g in 2 Stunden tötliche Lähmung.

Die Lähmung war in allen Fällen viel ausgesprochener motorisch als sensibel.

Kaninchen erwiesen sich gegen subkutane Einspritzung von 0,12 g Alkaloid pro Kilo refraktär.

Es ist danach mit Rücksicht auf die Verwendungsart der Esenbeckia-Rinde eine Giftwirkung auf den menschlichen Organismus kaum zu erwarten, indem die Wirkung des zu gleicher Zeit genossenen Alkohols ebenso hoch zu schätzen ist.

Von Interesse war endlich noch die Frage, in welchem Gewebe der Rinde die Alkaloide oder spezieller das Esenbeckin sich finden. Oberlin und Schlagdenhauffen haben ebenfalls diesbezügliche Versuche angestellt und als Sitz ihres Evodins eine Schicht hellgefärbter Zellen im äussern Teile der Rinde, die sie nicht weiter charakterisieren, bezeichnet. Wir haben diese Versuche wiederholt und sind unter Bestätigung der Resultate der genannten Forscher zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Der Sitz des Esenbeckins ist das Phelloderm; wenn innere Periderme (Borkebildung) auftreten, lässt sich das Esenbeckin nur in dem innern Phelloderm nachweisen, im äussern dagegen nicht.

Dieser Nachweis kann durch folgende Reaktionen geleistet werden:

1. Konz. $HNO_3 + H_2O$ āā bewirken intensive Grünfärbung in den wenigen Zellreihen des Phelloderms. Die Farbe dieser Zellen geht nach einiger Zeit in rot oder rotbraun über.

2. K-bichromat + konz. H_2SO_4. Man lässt die $K_2Cr_2O_7$-Lösung zuerst etwas auf die Schnitte einwirken, auf Zusatz der konz. H_2SO_4 erscheint prächtige Blaugrünfärbung.

3. Jodsäure u. Goldchlorid bewirken dieselben Farbenerscheinungen.

Das einzige Rindenmuster, welches unter dem Namen Cortex Esenbeckiae sich unter unseren Rinden befand, stammte aus dem pharmazeut. Institut des Polytechnikums.

Schon der äussere Habitus dieses Musters war so auffallend verschieden von demjenigen der eben als Esenbeckia beschriebenen Rinde, dass kaum an eine Identität gedacht werden durfte. Der mikroskopische Befund unterstützte diesen Verdacht, speciell durch das Vorhandensein von Oxalat nur in Drusen. Ausserdem gaben eigentümliche kurze Markstrahlen von 1—2 Zellen Breite und 20 Zellen Höhe der Rinde ein ganz charakteristisches Gepräge.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass die Rinde keine Esenbeckiarinde ist. Ihre nähere Bestimmung ist uns nicht gelungen, wegen der Abwesenheit von Sekreträumen ist dieselbe jedenfalls nicht aus der Familie der Rutaceen stammend.

Cortex Strychni.

Strynosrinde.

Stammpflanze: *Strychnos nux vomica L. Loganiaceae.*

Der Thatsache, dass diese Rinde es war, durch welche die echte Angosturarinde jene traurige Berühmtheit erlangt hat, haben wir bereits in der Einleitung Erwähnung gethan; man hatte erst nach längerem Herumirren und Suchen ihre richtige Abstammung aufgefunden. Seit jener Zeit führt denn die Strychnosrinde neben ihrem richtigen Namen auch denjenigen einer Cortex Angosturae spurius.

Wir glauben, hier den anatomischen Bau der Strychnosrinde als bekannt voraussetzen zu dürfen[1]) u. [2]) und kommen daher sofort auf die auffallende Thatsache zu sprechen, die uns bei der mikroskopischen Untersuchung begegnet ist, dass die verschiedenen Muster im Bau ziemlich von einander abweichen. Wir sind dazu gekommen, danach 3 Typen aufzustellen, welche im folgenden kurz zur Darstellung kommen sollen.

Typus I (den allgemeinen Beschreibungen der Cortex Strychni nucis vomicae entsprechend).

Normaler Kork, Zellen zartwandig, an der Innenseite schwach verdickt. Stark ausgedehntes Phelloderm; mit zahlreichen Einzelkrystallen. Parenchym der Mittelrinde mit kleinen Gruppen von Stein- und Krystallzellen. Es folgt der charakteristische Steinzellenring. Das folgende zartwandige Parenchym weist zahlreiche Krystallzellen und kleinere und grössere Gruppen von Steinzellen auf. Die sekundäre Rinde besitzt dieselben sklerotischen Elemente, entbehrt der Bastfasern, nicht aber obliterierter Siebröhren.

Typus II. Die Rinde ist genau gebaut, wie die soeben beschriebene, die Steinzellen im jüngsten Teile des Bastes zeigen aber die Tendenz, sich zu einem zweiten Ringe anzuordnen.

Typus III. Der Mittelrinde fehlt ein geschlossener, sklerotischer Ring vollständig. Dagegen hat dieselbe vereinzelt oder in einzelnen Gruppen, unmittelbar am Periderm liegend, Steinzellen. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass die Steinzellen teilweise dem Phelloderm angehören.

Wir waren leider nicht imstande zu entscheiden, in wie fern diese 3 Typen mit denen von Solereder l. c. aufgestellten sich decken, da Solereder das Hauptgewicht auf die Lage des Steinzellenringes zu den primären Fasern legt. Die primären Fasern sind jedoch, wie von einem von uns[2]) gezeigt wurde, ausserordentlich früh so stark zu-

---

[1]) Möller, l. c.

[2]) Hartwich, Festschrift des Schweiz. Apoth.-Vereins 1893.

sammengepresst, dass sie in ältern Rinden überhaupt nicht mehr aufzufinden sind. Es ist daher leider dieses Merkmal bei ältern Rinden nicht mehr anwendbar und wir müssen es unentschieden lassen, ob diese drei Typen verschiedenen Arten entsprechen. Mit einiger Wahrscheinlichkeit wird man allerdings den Typus III von den andern trennen müssen. Wir haben versucht, diesen Punkt durch chemische Untersuchung der verschiedenen Rindenmuster weiter aufzuklären, aber leider ohne Erfolg; denn sämtliche Muster enthalten Strychnin und Brucin, woraus selbstverständlich nicht geschlossen werden darf, dass sie alle von derselben Art abstammen. Vielmehr wird man, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, von mindestens 2 Strychnosarten anzunehmen haben, dass sie falsche Angosturarinden liefern und dass die eine derselben, die meinem Typus I entspricht, von Strychnos nux vomica L. abstammt.

Unter den Rindenmustern unserer Sammlung fand sich im weitern eine Rinde, welche der eine von uns 1898 aus Hamburg als Cort. Angost. fals. mitgebracht hatte. Bei näherer Untersuchung und schon bei äusserer Betrachtung erwies sich dieses Muster identisch mit einer neuen Rinde, welche wir 1892 von Herrn Prof. Beckurts in Braunschweig erhalten hatten. Der Letztere hatte diese Rinde damals nach der chemischen Seite untersucht[1]) und in ihr Strychnin und Brucin nachgewiesen.

Es ergaben sich indessen bei näherem Zusehen so grosse Unterschiede im anatom. Bau zwischen dieser Rinde und dem bis dahin bekannten Bau der Strychnosrinden, dass geradezu die Zugehörigkeit jener Rinde zu einer Strychnospecies bestritten werden musste.

Da diese neue Rinde auch vor kurzem (1898) wieder als *Cort. Angost. fals.* auf dem Markte erschienen ist und Käufer findet, sahen wir uns veranlasst, auch dieser noch unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden und beziehen uns dabei auf die bereits[2]) gegebene ausführliche Beschreibung.

Der äussere Habitus der Rindenstücke ist röhrenförmig, sie sind bedeckt mit einem graubraunen, rissigen Kork. Innenseite und Bruch sind schwarzbraun. Auf dem glatten Bruche können mit der Lupe hellere Punkte erkannt werden. Der Geschmack ist ein ekelhaft bitterer.

Auf dem Querschnitt ist der Kork normal und regelmässig; Parenchym der Mittelrinde mit zahlreichen zu grössern oder kleinern Gruppen

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1892, pag. 549.

[2]) Festschrift des Schweiz. Apoth.-Vereins, l. c.

vereinigten Steinzellen, welche jedoch nie einen zusammenhängenden Ring bilden, sich dagegen bis tief in die sekundäre Rinde fortsetzen. Weder primäre noch sekundäre Fasern. Siebröhren wie Milchsaftschläuche leicht erkennbar. Oxalatkrystalle sind in geringerer Anzahl vorhanden als in den echten Strychnosrinden, gehören zwar demselben System an, sind aber nicht in eine teilweise verholzte Membran eingeschlossen[1]). Ausser diesen Krystallen finden sich jedoch noch andere in die Länge gezogene Krystalle, welche, wenn sie auf der Kante liegen, den Eindruck von Raphiden hervorrufen.

Wir versuchten nun in der Folge diese beiden Rindenmuster auch noch nach der chemischen Seite hin zu untersuchen. Zu diesem Zwecke stand uns leider jedoch nur sehr wenig Material zur Verfügung. Die Resultate standen auch mit denjenigen von Beckurts im Widerspruch, indem es uns nicht gelungen ist, in diesen Rinden Strychnin und Brucin nachzuweisen. Auch ein physiologischer Versuch, den Herr Dr. Cloetta mit Auszügen der Rinden an Fröschen vornahm, war von negativem Erfolge begleitet, d. h. diese nach dieser Seite sehr empfindlichen Tiere zeigten durchaus keine symptomatischen Erscheinungen der Strychninvergiftung.

Diese Versuche lassen, wir möchten dies betonen, kein abschliessendes Urteil über die Giftigkeit der vorliegenden Rinden zu, sollen aber zur Weiterführung der Untersuchung anregen, wenn diese Rinde wiederum auf dem Angosturamarkte erscheint und dann in grösserer Menge zu haben ist.

Was die botanische Abstammung der beiden Rindenmuster betrifft, so konnte diese ebenfalls noch nicht festgelegt werden und wir verbleiben einstweilen bei den l. c. angegebenen Mutmassungen.

Es erübrigt uns nur noch kurz auf die von Oberlin und Schlagdenhauffen l. c. erwähnten übrigen Substitutionen der Angosturarinde einzutreten. Ihr Auftreten ist jedenfalls durchwegs ein viel selteneres; so sind sie wenigstens unter den mir von allen Seiten zugekommenen Mustern nur mit 3 Exemplaren einer Art (Copalchi) vertreten. Wir beschränken uns daher darauf, an dieser Stelle dieselben nur zu erwähnen und soweit möglich anzugeben, wo in der Litteratur ausführlichere Beschreibungen zu finden sind. Für Cortex Samaderae und Cortex Xanthoxyli, sind wir genötigt, den Leser auf die ausführliche Arbeit zu verweisen.

[1]) Festschrift des Schweiz. Apoth.-Vereins, l. c.

Es sind dies:

VII. Cortex Guajaci.
Guajakrinde von Guajacum officinale L. Zygophyllaceae, Möller, Anatomie der Baumrinden 1882.

VIII. Cortex Copalchi.
Copalchirinde von Croton niveus Jacq. Euphorbiaceae, Möller, l. c.

IX. Cortex Chinae bicoloratus.
China Pitoya oder Tecamez-Rinde von Antirrhoea aristata DC. Rubiaceae, Hartwich, Archiv der Pharmazie 1898, pag. 641.

X. Cortex Samaderae.
Samaderarinde von Samandura indica Gaertner, Simarubaceae.

XI. Cortex Alstoniae.
Alstoniarinde von Alstonia constricta F. v. M. Apocynaceae, Hartwich, Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreich, Berlin 1897.

XII. Cortex Xanthoxyli.
Xanthoxylumrinde von Xanthoxylum caribaeum Lam. Rutaceae.

Analytische Tabelle zum Bestimmen der in Vorstehendem unter I—IX beschriebenen Rinden.

A. Oxalat in Raphiden, ausserdem in Einzelkrystallen.

I. Cortex Angostur. ver. von Galipea officinalis Hancock.

B. Oxalat in Drusen.

a) nur in Drusen.

IV. Cortex Esenbeckiae fals. Abstammung unbekannt. Keine Sekretzellen; Markstrahlen im Querschnitt der Rinde auffallend kurz, 5 Zellen breit, bis 20 Zellen hoch.

b) neben Drusen noch Einzelkrystalle.

VIII. Cortex Copalchi von Croton niveus Jacq. Sekretzellen; Markstrahlen 1—2 Zellreihen breit; im Querschnitt normal verlaufend.

c) vergl. auch Cortex Guajaci.

C. Oxalat nur als Sand.

IX. Cort. Chinae bicoloratus v. Antirrhoea aristata DC.

D. Oxalat in Einzelkrystallen.

a) ohne Steinzellen.

X. Cortex Samaderae von Samandura indica Gaertner. Schwach verdickte sekundäre Fasern; Markstrahlen bis vier Zellen breit, bis 12 Zellen hoch.

b) mit Steinzellen.

α. Markstrahlen eine Zellreihe breit, bis 4 Zellen hoch.

VII. Cortex Guajaci von Guajacum officinale L. Oxalatkrystalle auffallend gross, prismatisch. Nach Möller (l. c.) enthält die Droge in der primären Rinde neben den Einzelkrystallen vereinzelte Drusen. Die von mir untersuchten Stücke bestehen durchweg nur aus Korkgewebe und sekundärer Rinde und lassen keine Drusen erkennen. Unter allen Umständen ist die Rinde durch die auffallend grossen Einzelkrystalle hinlänglich charakterisiert.

β. Markstrahlen zwei Zellreihen breit.

o Keine Bastfasern.

VI. Cortex Strychni fals. Abstammung unbekannt. Markstrahlen bis 15 Zellen hoch, mit übereinanderstehenden Sekretschläuchen. Krystalle häufig in Form flacher rhombischer Tafeln.

III. Cort. Esenbeckiae v. Esenbeckia febrifuga, A. Juss. Markstrahlen bis 20 Zellen hoch. Enthält im Phelloderm Esenbeckin.

oo Mit Bastfasern.

II. Cortex Cuspariae von Cusparia febrifuga Humb. Markstrahlen bis 15 Reihen hoch.

γ. Markstrahlen drei Zellreihen breit.

XI. Cortex Alstoniae von Alstonia constricta, Fr. M. Markstrahlen bis 13 Reihen hoch; mit stark verdickten Fasern und Milchsaftschläuchen.

δ. Markstrahlen bis 6 Zellreihen breit, bis 30 Zellen hoch.

V. Cort. Strychni nuc. vomic. von Strychnos nux vom. L. Strychnin und Brucin enthaltend.

Mitteilungen aus dem pharmaz.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ueber die Anilide von Alkylsulfonessigsäuren.

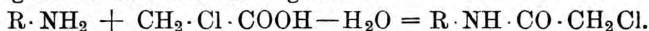
Von W. Grothe.

Zur Darstellung dieser Verbindungen war der nächstliegende Weg, die Chloride von Alkylsulfonessigsäuren auf Anilin und deren Homologen einwirken zu lassen. Dieser Weg konnte jedoch nicht eingeschlagen werden, weil die Chloride der beiden bekannten Phenyl- und Tolylsulfonessigsäuren schwer zu reinigende und leicht zersetzliche

Körper darstellen. Wohl aber konnten die Anilide beider Säuren in analoger Weise wie die von G. Frerichs[1]) dargestellten Alkylsulfonaceturethane und alkylsulfonacetylierten Ureïde gewonnen werden, nämlich durch Einwirkung von alkylsulfinsaurem Natrium auf die Chloracetylanilide. Um die Natur dieser Verbindungen möglichst genau kennen zu lernen, wurden eine gewisse Anzahl chloracetylierter Aminbasen der aromatischen Reihe in den Kreis der Untersuchung eingezogen.

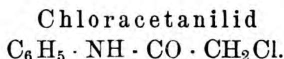
I. Chloracetylderivate aromatischer Amidoverbindungen.

Dieselben wurden durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf äquivalente Mengen der betreffenden Amidoverbindung und Monochloressigsäure dargestellt. Beim Mischen der Amidoverbindung mit Chloressigsäure wurde für gute Kühlung gesorgt; das erhaltene feste Salz wurde dann zur weiteren Ueberführung in die entsprechende Chloracetylverbindung in fein zerriebenem Zustande mit überschüssigem Phosphorpentoxyd gemischt. Die hierbei auftretende Reaktionswärme bedingt sehr bald eine Verflüssigung des Gemisches und liefert ein Produkt von anscheinend gleichmässiger Beschaffenheit, welches beim Erkalten erstarrt. Der in einer allgemeinen Gleichung ausgedrückte Vorgang dieser Reaktion ist folgender:



$$R \cdot NH_2 + CH_2 \cdot Cl \cdot COOH - H_2O = R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl.$$

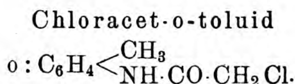
Aus diesem meist bräunlich gefärbten Rohprodukt erhält man dann durch Ausziehen mit einem geeigneten Lösungsmittel und Umkrystallisieren, zuweilen unter Zusatz von Tierkohle, die reinen Chloracetylverbindungen.



Chloracetanilid

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl.$$

Das aus dem Anilin gewonnene Chloracetylderivat ist bereits bekannt; es wurde von Cech[2]) nach dem geschilderten Verfahren dargestellt, ist auch von P. Meyer[3]) und Tommasi[4]) durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Anilin erhalten worden. Das für die folgende Arbeit nach der Methode von Cech erhaltene Produkt erwies sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes als identisch mit dem von obigen Autoren beschriebenem.



Chloracet-o-toluid

$$o : C_6H_4 <\begin{matrix} CH_3 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2Cl. \end{matrix}$$

Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem

---

1) Diese Zeitschr. 1899.
2) Ber. d. chem. Ges. 10, 1376.
3) Ebenda 8, 1152.
4) Bulletin 19, 400.

Alkohol unter Zusatz von Tierkohle feine Krystallnadeln, welche bei 111° schmelzen.

Die nachstehenden Analysen bestätigen die Reinheit des Körpers.

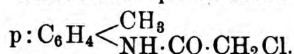
I. 0,1708 g Substanz gaben 0,3682 g CO_2 = 0,1004 g C = 58,78 % C und 0,0914 g H_2O = 0,0101 g H = 5,94 % H.

II. 0,2136 g Substanz gaben 0,169 g AgCl = 0,0419 g Cl = 19,66 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_7H_7NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$:			Gefunden: I.	II.
C_9	= 108	= 58,85 %	58,78 %	—
H_{10}	= 10	= 5,44 „	5,94 „	—
N	= 14	= 7,62 „	—	—
O	= 16	= 8,71 „	—	—
Cl	= 35,5	= 19,38 „	—	19,66 %
	183,5	100,00 %.		

Der Körper ist identisch mit dem von Abenius und Widmann[1]) durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf o-Toluidin gewonnenen.

Chloracet-p-toluidid



$$p: C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH \cdot CO \cdot CH_2Cl.\end{matrix}$$

Die aus Chloressigsäure, p-Toluidin und Phosphorpentoxyd dargestellte Verbindung bildet farblose, bei 164° schmelzende Nadeln, welche auf der Haut lästiges Brennen verursachen.

Analysen:

I. 0,1626 g Substanz gaben 0,3496 g CO_2 = 0,0953 g C = 58,63 % C und 0,0848 g H_2O = 0,0094 g H = 5,79 % H.

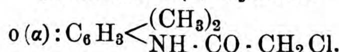
II. 0,1856 g Substanz gaben 0,144 g AgCl = 0,03572 g Cl = 19,24 % Cl.

Die Formel $C_9H_{10}NOCl$ verlangt 58,85 % C, 5,44 % H, 19,38 % Cl.

Gefunden wurde: I. 58,63 % C, 5,79 % H. II. 19,24 % Cl.

Das Chloracet-p-toluidid ist bereits von Tommasi[2]) analog der Orthoverbindung und von Eckenroth und Donner[3]) durch 2stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. Monochloressigsäure auf 80—90° dargestellt worden. Genannte Verfasser geben den Schmelzpunkt 162° an.

Chloracet-o(α)-xylidid



$$o(\alpha): C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH \cdot CO \cdot CH_2Cl.\end{matrix}$$

Die Verbindung wurde aus dem asymmetrischen o-Xylidin, Chloressigsäure und Phosphorpentoxyd dargestellt. Sie krystallisiert aus

1) J. pr. Ch. (2) 38, 299.
2) Ber. 8, 1154.
3) Ber. 23, 3287.

verdünntem Alkohol in weissen, dünnen Nadeln, welche bei 109° schmelzen. Aus konzentrierter Lösung scheiden sich ziemlich derbe, glänzende Krystallschuppen ab. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, wenig löslich in heissem Wasser.

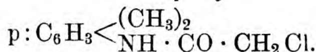
Analysen:

I. 0,1684 g Substanz gaben 0,3756 g CO_2 = 0,1024 g C = 60,80 % C und 0,0962 g H_2O = 0,0107 g H = 6,34 % H.

II. 0,2012 g Substanz gaben 0,145 g AgCl = 0,0357 g Cl = 17,74 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}NOCl$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	= 60,75 %	60,80 % C	—
H_{12}	= 12	= 6,07 „	6,34 „ H	—
N	= 14	= 7,08 „	—	—
O	= 16	= 8,13 „	—	—
Cl	= 35,50	= 17,97 „	—	17,74 % Cl
	197,5	100,00 %.		

Chloracet-p-xylidid



$$p:C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{NH\cdot CO\cdot CH_2Cl}.$$

Das analog der Orthoverbindung gewonnene Chloracet-p-xylidid scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche bei 153° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Aether, Eisessig, Ligroin und Essigäther, weniger leicht in Alkohol, und sind unlöslich in Wasser.

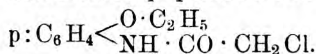
Analysen:

I. 0,1822 g Substanz gaben 0,4076 g CO_2 = 0,111 g C = 60,97 % C und 0,103 g H_2O = 0,0114 g H = 6,27 % H.

II. 0,1986 g Substanz gaben 0,1438 g AgCl = 0,03567 g Cl = 17,95 % Cl.

Die der Formel $C_{10}H_{12}NOCl$ entsprechenden Werte sind: 60,75 % C, 6,04 % H, 17,97 % Cl. Die Analyse ergab: I. 60,97 % C, 6,27 % H. II. 17,95 % Cl.

Chloracet-p-phenetidid



$$p:C_6H_4<^{O\cdot C_2H_5}_{NH\cdot CO\cdot CH_2Cl}.$$

Die Verbindung wurde durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von p-Phenetidin und Chloressigsäure erhalten. In diesem Falle machte die Reinigung des Rohproduktes insofern Schwierigkeiten, als demselben rotgefärbte, schmierige Nebenprodukte hartnäckig anhafteten, sodass der reine Körper erst nach wiederholtem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle erhalten werden konnte. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert derselbe in glänzenden, rein weissen Nadeln, welche bei 148° schmelzen. Aether, Eisessig, Essigäther, Aethylalkohol lösen die Verbindung reichlich, während Wasser auch in der Hitze nur wenig aufnimmt.

Analysen:

I. 0,1814 g Substanz gaben 0,375 g CO_2 = 0,1022 g C = 56,37 % C und 0,0895 g H_2O = 0,0099 g H = 5,48 % H.

II. 0,2374 g Substanz gaben 0,161 g AgCl = 0,0399 g Cl = 16,82 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}NO_2Cl$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	= 56,20 %	56,37 %	—
H_{12}	= 12	= 5,62 „	5,48 „	—
N	= 14	= 6,55 „	—	—
O_2	= 32	= 14,98 „	—	—
Cl	= 35,5	= 16,65 „	—	16,82 %
	213,5	100,00 %.		

Chloracetmethylanilid.



Diese Verbindung war nach dem bisher angewendetem Verfahren mit Phosphorpentoxyd und chloressigsaurem Methylanilin nicht zu erhalten, indem bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen stets ölige, nicht krystallinisch zu erhaltende Produkte entstanden. Es wurde daher der zweite oben angedeutete Weg eingeschlagen und in das gut gekühlte Methylanilin nach und nach die berechnete Menge Chloracetylchlorid eingetragen. Nach weiterem halbstündigem Erhitzen im Wasserbade erstarrte dann das zuerst ölige Reaktionsprodukt zu einem krystallinischen Kuchen, der durch Absaugen auf Thonplatten möglichst von geringen, schmierigen Beimengungen befreit und dann wiederholt mit reichlichen Mengen Wasser ausgekocht wurde. Das trübe Filtrat schied nach längerem Stehen sehr schön ausgebildete, oft über 1 cm lange, glänzende, spröde Nadeln aus, welche bei 70° schmolzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, schwer löslich in Aether, Benzol und heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,1716 g Substanz gaben 0,372 g CO_2 = 0,1014 g C = 59,10 % C und 0,091 g H_2O = 0,010 g H = 5,87 % H.

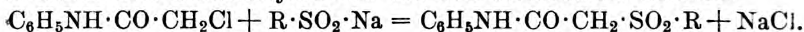
II. 0,2102 g Substanz gaben 0,1622 g AgCl = 0,04023 Cl = 19,14 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{10}NOCl$:			Gefunden: I.	II.
C_9	= 108	= 58,85 %	59,10 %	—
H_{10}	= 10	= 5,44 „	5,87 „	—
N	= 14	= 7,62 „	—	—
O	= 16	= 8,71 „	—	—
Cl	= 35,5	= 19,38 „	—	19,14 %
	183,5	100,00 %.		

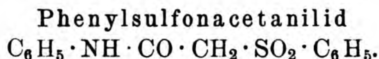
Wie die obigen Ausführungen und Analysenwerte zeigen, gelang es ausser beim Methylanilin in allen Fällen die betreffende Chloracetylverbindung durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das chloressigsaure Salz des Amidokörpers darzustellen. Trotzdem wurde aber zur Gewinnung grösserer Mengen, wie sie für die Arbeit nötig waren, die Darstellung mit Hilfe von Chloracetylchlorid vorgezogen. Hierbei wurde das Chloracetylchlorid in Benzol gelöst und in die Benzollösung des Amidokörpers unter Umrühren und guter Kühlung eingetragen. Es stellte sich nämlich heraus, dass bei Anwendung des ersten Verfahrens die Temperatur nicht in erforderlicher Weise geregelt werden konnte, sodass die Reaktion unter teilweiser Zersetzung des gebildeten Körpers verlief, wodurch nicht nur die Ausbeute wesentlich verringert, sondern auch die Reinigung erschwert wurde.

II. Einwirkung von benzolsulfinsaurem und p:toluolsulfinsaurem Salz auf die Chloracetylanilide.

Dass in den oben beschriebenen Chloracetylverbindungen das Chloratom eines leichten Austausches fähig ist, zeigt das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber den Alkalisalzen aromatischer Sulfinsäuren. Um einen solchen Austausch des Chloratoms gegen den Phenyl- oder Tolylsulfonrest zu bewirken, wurde die in Alkohol gelöste Chloracetylverbindung mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem resp. p:toluolsulfinsaurem Natrium in geringem Ueberschuss 2 bis 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Eine nach kurzer Zeit eintretende Abscheidung von Chlornatrium zeigte den Eintritt der Reaktion an, nach deren Beendigung die meist etwas bräunlich gefärbte Lösung abfiltriert und zur Krystallisation gestellt, auch wohl vorher erst eingeengt wurde. Die abgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, mit Wasser zur Entfernung von etwa anhaftendem, sulfinsaurem Salz gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel zuweilen unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Folgende allgemein giltige Gleichung veranschaulicht die Umsetzung zwischen dem Chloracetylderivat und dem sulfinsaurem Natrium:



$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2Cl + R \cdot SO_2 \cdot Na = C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot R + NaCl.$$



Phenylsulfonacetanilid

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5.$$

Nach dem obigen, allgemein giltigen Verfahren aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chloracetanilid dargestellt, stellt die Verbindung lange, seidenglänzende, konzentrisch gruppierte, weisse Nadeln dar, welche bei 142° schmelzen. Sie sind wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Benzol.

Analysen:

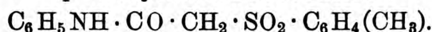
I. 0,184 g Substanz gaben 0,4135 g CO_2 = 0,1127 g C = 61,25 % C und 0,0832 g H_2O = 0,00924 g H = 5,02 % H.

II. 0,1984 g Substanz gaben bei 27° C. und 759 mm Barometerstand 9 ccm feuchten Stickstoff = 5,00 % N.

III. 0,2301 g Substanz gaben 0,1986 g $BaSO_4$ = 0,02727 g S = 11,84 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14}	= 168 =	61,09 %	61,25 %	—	—
H_{13}	= 13 =	4,72 „	5,02 „	—	—
N	= 14 =	5,09 „	—	5,0 %	—
O_3	= 48 =	17,47 „	—	—	—
S	= 32 =	11,63 „	—	—	11,84 %
	275	100,00 %.			

p-Tolylsulfonacetanilid



$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(CH_3)$.

Die Verbindung wird wie die vorige und die folgenden durch Umsetzen der Chloracetylverbindung mit dem sulfinsaurem Salz dargestellt. Sie bildet dünne, glänzende, bei 168° schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Essigäther und Eisessig löslich sind.

Analysen:

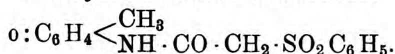
I. 0,1654 g Substanz gaben 0,3796 g CO_2 = 0,1035 g C = 62,59 % C und 0,0815 g H_2O = 0,00906 g H = 5,48 % H.

II. 0,2272 g Substanz gaben bei 27° und 762 mm Barometerstand 10 ccm feuchten Stickstoff = 4,87 % N.

III. 0,257 g Substanz gaben 0,21 g $BaSO_4$ = 0,02884 g S = 11,20 % S.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{15}	= 180 =	62,28 %	62,59 %	—	—
H_{15}	= 15 =	5,19 „	5,48 „	—	—
N	= 14 =	4,84 „	—	4,87 %	—
O_3	= 48 =	16,62 „	—	—	—
S	= 32 =	11,07 „	—	—	11,20 %
	289	100,00 %.			

Phenylsulfonacet-o-toluidid



$o : C_6H_4 <^{CH_3}_{NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2C_6H_5}$.

Der Körper krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dünnen, seidenglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 150° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther, Eisessig und Ligroin.

Analysen:

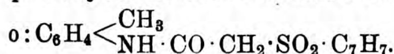
I. 0,1838 g Substanz gaben 0,417 g CO_2 = 0,1137 g C = 61,87 % C und 0,0924 g H_2O = 0,0102 g H = 5,57 % H.

II. 0,2772 g Substanz gaben bei 27° und 758 mm Barometerstand 12,5 ccm Stickstoff = 4,96 % N.

III. 0,2256 g Substanz gaben 0,1806 g $BaSO_4$ = 0,0248 g S = 10,99 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{15}	= 180 =	62,24 %	61,87 %	—	—
H_{15}	= 15 =	5,19 „	5,57 „	—	—
N	= 14 =	4,84 „	—	4,96 %	—
O_3	= 48 =	16,66 „	—	—	—
S	= 32 =	11,07 „	—	—	10,99 %
	289	100,00 %.			

p-Tolylsulfonacet-o-toluidid



$$o:C_6H_4<^{CH_3}_{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_7H_7}.$$

Scheidet sich aus möglichst verdünnten alkoholischen Lösungen in sehr schön ausgebildeten, langen, glänzenden, spröden Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. Es ist nicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, wird aber von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

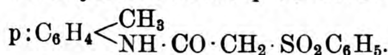
Analysen:

I. 0,1929 g Substanz gaben 0,449 g CO_2 = 0,1224 g C = 63,47 % C und 0,1029 g H_2O = 0,0114 g H = 5,92 % H.

II. 0,1856 g Substanz gaben 0,1472 g $BaSO_4$ = 0,0202 g S = 10,83 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{17}SNO_3$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192 =	63,36 %	63,47 %	—
H_{17}	= 17 =	5,61 „	5,92 „	—
S	= 32 =	10,56 „	—	10,83 %
N	= 14 =	4,63 „	—	—
O_3	= 48 =	15,84 „	—	—
	303	100,00 %.		

Phenylsulfonacet-p-toluidid



$$p:C_6H_4<^{CH_3}_{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2C_6H_5}.$$

Dasselbe krystallisiert aus verdünnter alkoholischer Lösung in Form farbloser, spröder, büschelig angeordneter Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther.

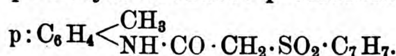
Analysen:

I. 0,1736 g Substanz gaben 0,395 g CO_2 = 0,1077 g C = 62,05 % C und 0,0828 g H_2O = 0,0092 g H = 5,29 % H.

II. 0,2234 g Substanz gaben 0,1795 g $BaSO_4$ = 0,02465 g S = 11,03 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.
C_{15}	= 180 =	62,24 %	62,05 %	—
H_{15}	= 15 =	5,19 „	5,29 „	—
N	= 14 =	4,87 „	—	—
O_3	= 48 =	16,63 „	—	—
S	= 32 =	11,07 „	—	11,03 %
	289	100,00 %.		

p-Tolylsulfonacet-p-toluidid



$$p:C_6H_4<^{CH_3}_{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_7H_7}.$$

Feine, glänzend weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 157°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Benzol, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroin.

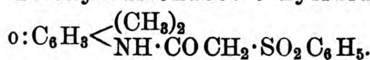
Analysen:

I. 0,1592 g Substanz gaben 0,3699 g CO_2 = 0,1009 g C = 63,36 % C und 0,0824 g H_2O = 0,00915 g H = 5,75 % H.

II. 0,2288 g Substanz gaben bei 21° und 759 mm Barometerstand 10 ccm Stickstoff = 4,95 % N.

Die schon bei der o-Verbindung ausführlicher bezeichneten Werte sind für die Formel $C_{16}H_{17}SNO_3$ = 63,36 % C, 5,61 % H, 4,62 % N; die Analyse gab I. 63,36 % C und 5,75 % H, II. 4,95 % N.

Phenylsulfonacet-o-xylidid



$$o:C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{NH\cdot CO\,CH_2\cdot SO_2\,C_6H_5}.$$

Aus alkoholischer Lösung erhält man die Verbindung in feinen weissen Nadeln, welche bei 141° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

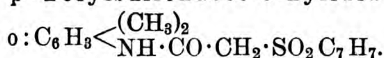
Analysen:

I. 0,1754 g Substanz gaben 0,408 g CO_2 = 0,1112 g C = 63,39 % C und 0,0908 g H_2O = 0,01009 g H = 5,75 % H.

II. 0,2301 g Substanz gaben 0,172 g $BaSO_4$ = 0,0236 g S = 10,26 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{17}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192 =	63,36 %	63,39 %	—
H_{17}	= 17 =	5,62 „	5,75 „	—
N	= 14 =	4,62 „	—	—
O_3	= 48 =	15,84 „	—	—
S	= 32 =	10,56 „	—	10,27 %
	303	100,00 %.		

p-Tolylsulfonacet·o-xylidid



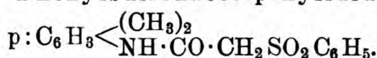
Feine, weisse, bei 153—154° schmelzende Nadeln, welche in Wasser, Aether und Ligroin unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol lösen.

Analysen:

I. 0,1875 g Substanz gaben 0,4435 g CO_2 = 0,1209 g C = 64,51 % C und 0,1029 g H_2O = 0,0114 g H = 6,10 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{19}NO_3S$:			Gefunden: I.
C_{17}	= 204 =	64,35 %	64,51 %
H_{19}	= 19 =	5,99 „	6,10 „
N	= 14 =	4,41 „	—
O_3	= 48 =	15,16 „	—
S	= 32 =	10,09 „	—
	317	100,00 %.	

Phenylsulfonacet-p-xylidid



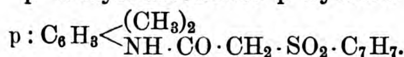
Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in spröden, konzentrisch gruppierten, farblosen Nadeln, welche bei 143° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln.

Analysen:

I. 0,1834 g Substanz gaben 0,4243 g CO_2 = 0,1157 g C = 63,09 % C und 0,0912 g H_2O = 0,0101 g H = 5,52 % H.

Entsprechend der gleichen Verbindung des o-Xylidins enthält die unitäre Formel $C_{16}H_{17}NO_3S$ 63,36 % C u. 5,61 % H. Die Analyse ergab I. 63,09 % C und 5,52 % H.

p-Tolylsulfonacet-p-xylidid



Man erhält diesen Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol in rein weissen, sehr leichten Nadeln vom Schmelzpunkte 160°. Sie lösen sich nicht in Wasser, schwer auch in Alkohol und Aether, während Eisessig, Benzol, Essigäther reichlich davon aufnehmen.

Analysen:

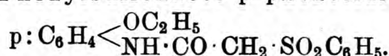
I. 0,1928 g Substanz gaben 0,456 g CO_2 = 0,1243 g C = 64,60 % C und 0,1106 g H_2O = 0,01228 g H = 6,37 % H.

II. 0,2756 g Substanz gaben bei 24° und 760 mm Barometerstand 10,3 ccm feuchten Stickstoff = 4,15 % N.

III. 0,2172 g Substanz gaben 0,1624 g $BaSO_4$ = 0,0223 g S = 10,26 % S.

Wie bei der gleichen Verbindung des o-Xylidins ausgeführt wurde, enthält die unitäre Formel $C_{17}H_{19}NO_3S$ = 64,35 % C, 5,99 % H, 4,41 % N, 10,09 % S. Die Analyse ergab: I. 64,60 % C und 6,37 % H, II. 4,15 % N, III. 10,26 % S.

Phenylsulfonacet-p-phenetidid



Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in weissen, gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 151° schmelzen. Dieselben sind in heissem Wasser, Alkohol und Ligroin schwer löslich, leicht löslich in Eisessig, Aether, Essigester.

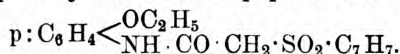
Analysen:

I. 0,1964 g Substanz gaben 0,4325 g CO_2 = 0,118 g C = 60,06 % C und 0,0978 g H_2O = 0,01086 g H = 5,53 % H.

II. 0,2434 g Substanz gaben 0,1785 g $BaSO_4$ = 0,0245 g S = 10,07 %.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{17}NSO_4$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192 =	60,18 %	60,06 %	—
H_{17}	= 17 =	5,34 „	5,53 „	—
N	= 14 =	4,35 „	—	—
S	= 32 =	10,03 „	—	10,07 %
O_4	= 64 =	20,10 „	—	—
	319	100,00 %.		

p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid



Analog der Phenylverbindung dargestellt, bildet der Körper leichte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

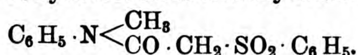
Analysen:

I. 0,1828 g Substanz gaben 0,4088 g CO_2 = 0,1115 g C = 60,99 % C und 0,0936 g H_2O = 0,0104 g H = 5,68 % H.

II. 0,243 g Substanz gaben 0,1734 g $BaSO_4$ = 0,0238 g S = 9,79 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{19}O_4NS$:			Gefunden: I.	II.
C_{17}	= 204 =	61,26 %	60,99 %	—
H_{19}	= 19 =	5,70 „	5,68 „	—
O_4	= 64 =	19,24 „	—	—
N	= 14 =	4,20 „	—	—
S	= 32 =	9,60 „	—	9,79 %
	333	100,00 %.		

Phenylsulfonacetmethylanilid



Die bei der Umsetzung von Chloracetmethylanilid mit benzolsulfinsaurem Natrium erhaltene Lösung schied auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab. Sie wurde daher eingedunstet, und der hinterbliebene ölige Rückstand mit Wasser solange durchgearbeitet, bis er fest und krystallinisch geworden war. Der so erhaltene, noch braun gefärbte Körper konnte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten werden. Er bildet ziemlich derbe, glänzende, farblose, plattgedrückte monokline Säulen vom Schmelzpunkt 125°. In Wasser ist er unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,188 g Substanz gaben 0,4296 g CO_2 = 0,117 g C = 62,31 % C und 0,0923 g H_2O = 0,01025 g H = 5,45 % H.

II. 0,2738 g Substanz gaben 0,224 g $BaSO_4$ = 0,0307 g S = 11,23 % S.

Die für die beiden isomeren Verbindungen des Toluidins schon oben ausführlich angeführten Werte der unitären Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$ sind: 62,28 % C, 5,19 % H, 11,07 % S. Die Analyse ergab: I. 62,31 % C, 5,45 % H, II. 11,23 % S.

p-Tolylsulfonacetmethylanilid



In gleicher Weise wie die Phenylverbindung erhalten, krystallisiert der Körper in derben, gut ausgebildeten, monoklinen Säulen, welche bei 112° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Phenylverbindung.

Analysen:

I. 0,1972 g Substanz gaben 0,457 g CO_2 = 0,1247 g C = 63,23 % C und 0,1042 g H_2O = 0,0115 g H = 5,86 % H.

II. 0,2128 g Substanz gaben 0,1635 g $BaSO_4$ = 0,02245 g S = 10,54 % S.

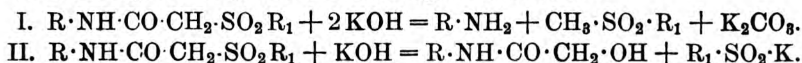
Analog den isomeren Tolylsulfonverbindungen der Toluidine entsprechen der unitären Formel $C_{16}H_{17}NSO_3$ die Werte: 63,36 % C, 5,61 % H, 10,56 % S.

Gefunden wurde: I. 63,23 % C und 5,86 % H, II. 10,54 % S.

III. Verhalten der Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylanilide gegen Kaliumhydroxyd.

Wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, stellen die beschriebenen Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylderivate sämtlich wohl charakterisierte, gut krystallisierende Körper dar. Es war nun von

Interesse zu erfahren, in welcher Weise dieselben durch alkoholisches Kali gespalten werden. In der Hauptsache waren hier theoretisch zwei Möglichkeiten vorauszusehen. In dem einen Falle hatte man neben dem freien Amidokörper ein Sulfon zu erwarten, im anderen eine Abspaltung des Sulfonrestes als sulfinsaures Salz unter gleichzeitiger Bildung eines Ketonalkohols. Diese beiden Möglichkeiten würden folgende allgemeine Gleichungen ausdrücken:



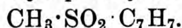
I. $R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2R_1 + 2\,KOH = R \cdot NH_2 + CH_3 \cdot SO_2 \cdot R_1 + K_2CO_3$.

II. $R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2R_1 + KOH = R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH + R_1 \cdot SO_2 \cdot K$.

Aus dem nachfolgenden experimentellen Material ist zu ersehen, dass die Zersetzung sich nur im Sinne der ersten Gleichung abspielt. Der Spaltungsprozess selbst wurde in der Weise ausgeführt, dass man die in Frage stehenden Verbindungen mit 10% alkoholischer Aetzkalilösung drei bis fünf Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und nach dem Einengen der Lösung mit Wasser das Sulfon abscheidet. In den meisten Fällen erhielt man so das Sulfon direkt als festen Körper, der durch Umkrystallisieren leicht rein zu erhalten war. Anderenfalls wurde das abgeschiedene, ölige Produkt im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, in Aether aufgenommen und mit Kohle entfärbt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb dann das Sulfon in fester Form zurück und konnte leicht völlig gereinigt werden. Die alkalische, vom Sulfon abfiltrierte, mit Säuren aufbrausende Flüssigkeit wurde ebenfalls ausgeäthert und hinterblieb nach dem Abdunsten des Aethers der betreffende Amidokörper als Rückstand, dessen Identität durch geeignete Reaktionen festgestellt wurde. Die Spaltung gelang in gleicher Weise bei allen dargestellten Phenyl- und Tolylsulfonacetylverbindungen. Hierbei ergaben die Phenylsulfonderivate des Acetanilids, der beiden Acettoluide, der beiden Acetxylidide, des Acetmonomethylanilids und des Acetparaphenetidids als Spaltungsprodukt das „Methylphenylsulfon" vom Schmelzpunkt 88°, die entsprechenden p-Tolylsulfonderivate der genannten Acetverbindungen das „p-Tolylmethylsulfon" vom Schmelzpunkt 86—87°.

Diese Sulfone wurden durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes erkannt, ausserdem in einem Falle beim p-Tolylmethylsulfon die Reinheit durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Methyl-p-tolylsulfon



$CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$.

Analysen:

I. 0,187 g Substanz gaben 0,3865 g CO_2 = 0,1054 g C = 56,37 % C und 0,0996 g H_2O = 0,01106 g H = 5,91 % H.

II. 0,1864 g Substanz gaben 0,2592 g $BaSO_4$ = 0,03559 g S = 19,09 % S.

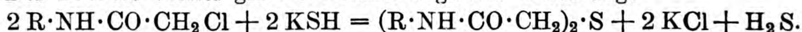
Berechnet auf die Formel $C_8H_{10}SO_2$:			Gefunden: I.	II.
C_8	= 96 =	56,48 %	56,37 %	—
H_{10}	= 10 =	5,88 „	5,91 „	—
S	= 32 =	18,82 „	—	19,09 %
O_2	= 32 =	18,82 „	—	—
	170	100,00 %.		

Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide.

Von W. Grothe.

I. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf die chloracetylierten Anilide.

Da in den Chloracetylverbindungen das Chloratom sehr leicht beweglich schien, so wurde auch der Austausch gegen andere Gruppen versucht. Als zu diesem Zwecke die Chloracetylverbindungen mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung behandelt wurden, trat nicht, wie zu erwarten war, der Ersatz des Chloratoms durch die Gruppe SH, also Bildung von Derivaten der Thioglykolsäure ein, sondern in allen Fällen wurden unter Entwickelung von H_2S nur Sulfide erhalten. Der Prozess verlief glatt im Sinne folgender Gleichung:

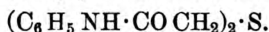


$$2\,R\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl + 2\,KSH = (R\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2\cdot S + 2\,KCl + H_2S.$$

Die gebildeten Verbindungen sind aufzufassen als Derivate der Thiodiglykolsäure $S<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH,\end{matrix}$ in welcher das Hydroxyl der beiden Karboxylgruppen durch Reste des betreffenden Amidokörpers ersetzt ist. Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt.

Trägt man in die alkoholische Lösung der Chloracetylverbindung nach und nach alkoholische Kaliumsulfhydratlösung in geringem Ueberschuss ein, so zeigt schon in der Kälte eine Abscheidung von Chlorkalium und der Geruch nach Schwefelwasserstoff den Beginn der Reaktion an. Dieselbe wurde durch etwa halbstündiges Erhitzen im Wasserbade zu Ende geführt und hierbei eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas beobachtet. Beim Erkalten scheidet sich das in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche Reaktionsprodukt ab, indem die ganze Mischung zu einem Krystallbrei erstarrt. Der gebildete Körper wird dann durch Auswaschen vom überschüssigen Kaliumsulfhydrat und dem beigemengten Chlorkalium befreit und durch Umkrystallisieren rein gewonnen.

Thiodiglykolsäuredianilid



$(C_6H_5NH \cdot CO\,CH_2)_2 \cdot S.$

Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloracetanilid erhält man die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol in langen, weissen, sehr leichten Nadeln, die bei 169° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester.

Analysen:

I. 0,1938 g Substanz gaben 0,456 g CO_2 = 0,1243 g C = 64,11 % C und 0,0979 g H_2O = 0,01087 g H = 5,61 % H.

II. 0,222 g Substanz gaben 0,1722 g $BaSO_4$ = 0,02365 g S = 10,65 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}N_2SO_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192 =	64,00 %	64,11 %	—
H_{16}	= 16 =	5,33 „	5,61 „	—
N_2	= 28 =	9,35 „	—	—
O_2	= 32 =	10,66 „	—	—
S	= 32 =	10,66 „	—	10,65 %
	300	100,00 %.		

Die Verbindung ist identisch mit dem von Anschütz[1]) und Biernaux durch Einwirkung von Thiodiglykolsäurechlorid auf Anilin gewonnenen Produkte, für welches die Verfasser den Schmelzpunkt 168° angaben.

Thiodiglykolsäuredi-o-toluidid



$$\left[o : C_6H_4 < {CH_3 \atop NH\,CO\,CH_2}\right]_2 S.$$

Aus verdünntem Eisessig krystallisiert die Verbindung in weissen, warzenförmig angeordneten Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 190°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, leichter in heissem Eisessig, Benzol, Essigäther.

Analysen:

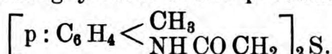
I. 0,1687 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 = 0,1107 g C = 65,63 % C und 0,0972 g H_2O = 0,0108 g H = 6,41 % H.

II. 0,2961 g Substanz gaben 0,2133 g $BaSO_4$ = 0,02929 g S = 9,89 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{18}	= 216 =	65,85 %	65,63 %	—
H_{20}	= 20 =	6,09 „	6,41 „	—
N_2	= 28 =	8,56 „	—	—
O_2	= 32 =	9,75 „	—	—
S	= 32 =	9,75 „	—	9,89 %
	328	100,00 %.		

[1]) Annal. 273, 71.

Thiodiglykolsäuredi-p-toluidid



Aus schwach verdünntem Eisessig krystallisiert der Körper in feinen, weissen, bei 194° schmelzenden Nädelchen, die in Wasser unlöslich, auch in Aether und Alkohol wenig löslich, leichter aber in warmem Eisessig und Essigester löslich sind.

Analysen:

I. 0,1768 g Substanz gaben 0,426 g CO_2 = 0,1161 g C = 65,71 % C und 0,1002 g H_2O = 0,01113 g H = 6,29 % H.

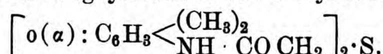
II. 0,2288 g Substanz gaben 0,1645 g $BaSO_4$ = 0,0226 g S = 9,87 % S.

III. 0,1708 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm Barometerstand 12,8 ccm Stickstoff = 8,49 % N.

Nach den Berechnungen bei der entsprechenden o: Verbindung enthält die unitäre Formel $C_{18}H_{20}SN_2O_2$ 65,85 % C, 6,09 % H, 9,75 % S und 8,56 % N.

Die Analysenwerte waren: I. 65,71 % C und 6,29 % H; II. 9,87 % S; III. 8,49 % N.

Thiodiglykolsäuredi-o-xylidid



Aus heissem Alkohol rein erhalten, bildet es feine, weisse, verfilzte, leichte Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

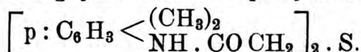
Analysen:

I. 0,1838 g Substanz gaben 0,4525 g CO_2 = 0,1234 g C = 67,14 % C und 0,1136 g H_2O = 0,0126 g H = 6,81 % H.

II. 0,2536 g Substanz gaben 0,1684 g $BaSO_4$ = 0,0231 g S = 9,11 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2S$:			Gefunden: I.	II.
C_{20}	= 240 =	67,41 %	67,14 %	—
H_{24}	= 24 =	6,74 „	6,81 „	—
N_2	= 28 =	7,89 „	—	—
O_2	= 32 =	8,98 „	—	—
S	= 32 =	8,98 „	—	9,11 %
	356	100,00 %.		

Thiodiglykolsäuredi-p-xylidid



Aus alkoholischer Lösung scheidet sich die Verbindung in weissen, feinen Nadeln ab, welche bei 210° schmelzen. In Alkohol und Essigester sind dieselben schwer löslich, leichter in Eisessig beim Erwärmen, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,193 g Substanz gaben 0,4787 g CO_2 = 0,1305 g C = 67,61 % C und 0,1218 g H_2O = 0,0135 g H = 7,01 % H.

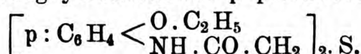
II. 0,1635 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm Barometerstand 11 ccm feuchten Stickstoff = 7,70 % N.

III. 0,248 g Substanz gaben 0,1675 g $BaSO_4$ = 0,023 g S = 9,26 % S.

Wie die oben angeführten Werte der o:Verbindung zeigen, enthält die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2S$ 67,41 % C, 6,74 % H, 7,89 % N und 8,98 % S.

Gefunden wurden: I. 67,61 % C und 7,01 % H; II. 7,70 % N; III. 9,26 % S.

Thiodiglykolsäuredi-p-phenetidid



$$\left[p : C_6H_4 < \begin{matrix} O.C_2H_5 \\ NH.CO.CH_2 \end{matrix}\right]_2 . S.$$

Aus Alkohol oder wenig verdünntem Eisessig erhält man den Körper in schönen weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 221°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,1786 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 = 0,1107 g C = 61,99 % C und 0,1012 g H_2O = 0,01124 g H = 6,29 % H.

II. 0,1914 g Substanz gaben bei 18° und 753 mm Barometerstand 12 ccm feuchten Stickstoff = 7,22 % N.

III. 0,2358 g Substanz gaben 0,1453 g $BaSO_4$ = 0,0199 g S = 8,46 % S.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_4S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{20}	= 240 =	61,85 %	61,99 %	—	—
H_{24}	= 24 =	6,18 „	6,29 „	—	—
N_2	= 28 =	7,22 „	—	7,22 %	—
O_4	= 64 =	16,51 „	—	—	—
S	= 32 =	8,24 „	—	—	8,46 %
	388	100,00 %.			

Thiodiglykolsäuredimethylanilid



$$\left[C_6H_5N < \begin{matrix} CH_3 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}\right]_2 \cdot S.$$

Bei dieser Verbindung musste, da dieselbe in Alkohol leicht löslich ist, die vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrierte Lösung eingedunstet werden. Der hinterbleibende, ölige Rückstand wurde mit Wasser innig verarbeitet, bis er fest wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol wurden derbe, monokline, glänzende Säulen erhalten, welche bei 115° schmolzen. Sie sind unlöslich in Wasser, werden aber reichlich von Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester gelöst.

Analysen:

I. 0,184 g Substanz gaben 0,4465 g CO_2 = 0,1217 g C = 66,14 % C und 0,1016 g H_2O = 0,0113 g H = 6,13 % H.

II. 0,2014 g Substanz gaben 0,146 g $BaSO_4$ = 0,020 g S = 9,95 % S.

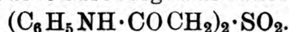
Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_2S$:			Gefunden: I.	II.
C_{18}	= 216 =	65,85 %	66,14 %	—
H_{20}	= 20 =	6,09 „	6,13 „	—
N_2	= 28 =	8,56 „	—	—
O_2	= 32 =	9,75 „	—	—
S	= 32 =	9,75 „	—	9,95 %
	328	100,00 %.		

II. Verhalten der Thiodiglykolsäureanilide gegen Oxydationsmittel.

Aus den so erhaltenen Sulfiden wurde nun versucht, durch Einwirkung oxydierender Mittel die entsprechenden Sulfone darzustellen. Als bestes Reagenz erwies sich hier das Kaliumpermanganat, und verlief der Prozess in folgender Weise am günstigsten. Das Sulfid wurde in einer hinreichenden Menge Eisessig gelöst, und in die fast erkaltete Lösung nach und nach unter fortwährendem Umschütteln eine 6—8 % essigsaure Lösung des Permanganats eingetragen, bis eine dauernde Rötung festgestellt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde das Gemisch, um einer Abscheidung des schwerlöslichen Sulfides vorzubeugen, kurze Zeit im Wasserbade erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wurde dann das Reaktionsprodukt mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt, der abgeschiedene, fein verteilte, unlösliche Körper abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt. Giebt nun auch die beschriebene Methode im allgemeinen den Weg zur Gewinnung dieser Sulfone an, so verläuft der Prozess doch keineswegs immer ganz glatt. Zuweilen kann die Oxydation leicht zu weit gehen, man gewinnt dann weder nach dem Behandeln mit schwefliger Säure, noch nach dem Ausäthern ein Sulfon, sondern es scheint dann eine Zerstörung des Sulfides erfolgt zu sein. Mitunter aber erhält man wohl feste Körper, doch stellen dieselben dann keine einheitlichen Verbindungen dar, es sind Gemische von Sulfid und Sulfon. Ein einheitliches Verfahren, das man, um diese Nachteile auszuschliessen, bei den Oxydationen anzuwenden hat, lässt sich nicht genau angeben, da der einzuschlagende Weg sich in erster Linie nach der grösseren oder geringeren Zersetzlichkeit des zur Oxydation verwendeten Thioäthers richtet.

Für die bei der Oxydation dieser Sulfide entstehenden Sulfone gilt die allgemeine Formel: $(R \cdot NHCOCH_2)_2 \cdot SO_2$.

Sulfondiessigsäureanilid



$(C_6H_5NH \cdot COCH_2)_2 \cdot SO_2$.

Das Sulfon krystallisiert aus seiner reichlich mit Eisessig versetzten, alkoholischen Lösung beim Erkalten in leichten, weissen, rhombischen Blättchen, welche bei 220° erweichen und bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, leicht löslich in Eisessig und Essigester, schwer löslich in Alkohol.

Analysen:

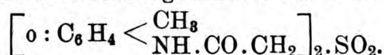
I. 0,1718 g Substanz gaben 0,3656 g CO_2 = 0,0997 g C = 58,03 % C und 0,0802 g H_2O = 0,0089 g H = 5,12 % H.

II. 0,1624 g Substanz gaben 0,3474 g CO_2 = 0,0947 g C = 58,33 % C und 0,0746 g H_2O = 0,00828 g H = 5,10 % H.

III. 0,2534 g Substanz gaben 0,1823 g $BaSO_4$ = 0,025 g S = 9,80 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}N_2SO_4$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192 =	57,83 %	58,03 %	58,33 %	—
H_{16}	= 16 =	4,84 „	5,12 „	5,10 „	—
N_2	= 28 =	8,43 „	—	—	—
S	= 32 =	9,63 „	—	—	9,80 %
O_4	= 64 =	19,27 „	—	—	—
	332	100,00 %.			

Sulfondiessigsäure-o-toluidid



$\left[o : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH.CO.CH_2 \end{matrix}\right]_2 . SO_2$.

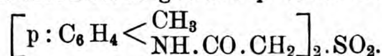
Aus verdünntem Eisessig krystallisiert die Verbindung in weissen, glänzenden, monoklinen Säulen, welche zwischen 225—226° schmelzen. Wenig löslich ist sie in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Essigester, leicht löslich in Eisessig.

Analyse:

I. 0,1658 g Substanz gaben 0,365 g CO_2 = 0,09954 g C = 60,11 % C und 0,0841 g H_2O = 0,00934 g H = 5,64 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_4$:			Gefunden: I.
C_{18}	= 216 =	60,00 %	60,11 %
H_{20}	= 20 =	5,56 „	5,64 „
S	= 32 =	8,88 „	—
N_2	= 28 =	7,78 „	—
O_4	= 64 =	17,78 „	—
	360	100,00 %.	

Sulfondiessigsäure-p-toluidid



$\left[p : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH.CO.CH_2 \end{matrix}\right]_2 . SO_2$.

Das braun gefärbte Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von verdünntem Eisessig und Alkohol unter Zusatz

von Tierkohle gereinigt und bildet kleine, weisse, krystallinische Blättchen vom Schmelzpunkt 221°. Das Sulfon ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Essigester.

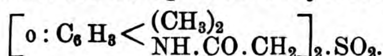
Analyse:

I. 0,167 g Substanz gaben 0,369 g CO_2 = 0,1006 g C = 60,25 % C und 0,0878 g H_2O = 0,00975 g H = 5,84 % H.

Analog der Orthoverbindung enthält das p-Derivat von der unitären Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_4$: 60,00 % C, 5,56 % H.

Die Analyse ergab die Werte: 60,25 % C und 5,84 % H.

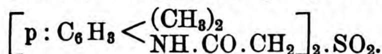
Sulfondiessigsäure-o-xylidid



$$\left[o:C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH.CO.CH_2\end{matrix}\right]_2.SO_2.$$

Die Gewinnung dieses Sulfons gelang nicht. Es konnte weder nach der oben angeführten Methode, noch durch Oxydation mit Chromsäure erhalten werden. Ebensowenig führte die Oxydation des in Benzol gelösten Sulfides durch Kaliumpermanganat bei Anwendung eines Rührwerkes zum Ziel. Meist wurden gar keine Ausbeuten erhalten; eine geringe im Schmelzpunkt vom Sulfid abweichende Menge erwies sich bei der Analyse als grösstenteils noch aus Sulfid bestehend. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der geringen Beständigkeit des enstandenen Sulfons.

Sulfondiessigsäure-p-xylidid



$$\left[p:C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH.CO.CH_2\end{matrix}\right]_2.SO_2.$$

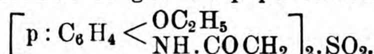
Das Sulfon scheidet sich aus seiner Lösung in Eisessig in weissen, dünnen, sehr leichten Nadeln ab, welche bei 237° schmelzen. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich, reichlicher in Eisessig.

Analyse:

I. 0,1753 g Substanz gaben 0,3983 g CO_2 = 0,1087 g C = 61,96 % C und 0,0988 g H_2O = 0,0109 g H = 6,26 % H.

Berechnet auf die Formel p: $C_{20}H_{24}N_2SO_4$:			Gefunden: I.
C_{20}	= 240 =	61,85 %	61,96 %
H_{24}	= 24 =	6,19 „	6,26 „
N_2	= 28 =	7,24 „	—
S	= 32 =	8,24 „	—
O_4	= 64 =	16,48 „	—
	388	100,00 %.	

Sulfondiessigsäure-p-phenetidid



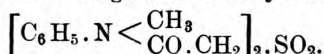
Aus verdünntem Eisessig krystallisiert das Sulfon in Form rhombischer Blättchen, welche bei 239° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, leichter in Eisessig und Essigester.

Analyse:

I. 0,1533 g Substanz gaben 0,3223 g CO_2 = 0,0879 g C = 57,33 % C und 0,081 g H_2O = 0,009 g H = 5,87 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{24}N_2SO_6$:			Gefunden: I.
C_{20}	= 240 =	57,11 %	57,33 %
H_{24}	= 24 =	5,78 „	5,87 „
N_2	= 28 =	6,70 „	—
S	= 32 =	7,65 „	—
O_6	= 96 =	22,76 „	—
	420	100,00 %.	

Sulfondiessigsäuremethylanilid



Aus verdünntem Eisessig scheidet sich die Verbindung in Form schöner, glänzender, farbloser Nadeln ab, welche bei 152° schmelzen. In Wasser, Aether und Benzol löst sich das Sulfon gar nicht oder nur wenig, wird aber von Essigester, Alkohol und Eisessig reichlich aufgenommen.

Analysen:

I. 0,1798 g Substanz gaben 0,3954 g CO_2 = 0,1078 g C = 59,97 % C und 0,0929 g H_2O = 0,0103 g H = 5,74 % H.

II. 0,2858 g Substanz gaben 0,1826 g $BaSO_4$ = 0,02507 g S = 8,77 % S.

Wie bei den isomeren Verbindungen der beiden Toluidine ausführlich festgestellt, verlangt das Sulfon der Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_4$: 60,00 % C, 5,56 % H, 8,88 % S.

Gefunden: I. 59,97 % C, 5,74 % H; II. 8,77 % S.

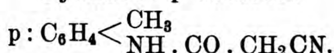
III. Einwirkung von Cyankalium auf die chloracetylierten Anilide.

Es wurde nun weiter versucht, das Chloratom gegen die Cyangruppe auszutauschen, um so Verbindungen der allgemeinen Formel R·NH.CO.CH_2.CN zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung der Chloracetylverbindungen mit einer wässerig alkoholischen Lösung von Cyankalium in geringem Ueberschuss im Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Chlorkalium abfiltriert, das Filtrat noch etwas mit Wasser verdünnt und zur Krystallisation gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Nach diesem Verfahren gelang es

jedoch nicht beim o-Toluidin, o-Xylidin, p-Phenetidin die gewünschten Cyanverbindungen zu erhalten. Die vom Chlorkalium abfiltrierte Lösung schied keine Krystalle ab, auch nicht nach weiterem Verdünnen mit Wasser. Versucht man durch Eindunsten derselben die Körper abzuscheiden, so resultieren tiefrotbraun gefärbte, schmierige Rückstände, die auf keine Weise zu reinigen waren, da die schmierigen Zersetzungsprodukte in alle Lösungsmittel eingehen.

Erhalten wurde das schon von Quenda[1]) durch Einwirkung von Cyanessigester auf Anilin gewonnene Cyanacetanilid vom Schmelzpunkt 198,5—200° und das in gleicher Weise von Guareschi[2]) dargestellte Cyanacetmonomethylanilid vom Schmelzpunkt 86—87,5°. Beide Verbindungen wurden durch Vergleichung ihrer physikalischen Eigenschaften und Feststellung ihres Schmelzpunktes identifiziert. Dargestellt wurden ferner die Cyanacetylverbindungen des p-Toluidins und p-Xylidins.

Cyanacet-p-toluidid



$$p:C_6H_4<^{CH_3}_{NH.CO.CH_2CN}.$$

Der Körper krystallisiert aus der verdünnten alkoholischen Lösung in feinen, glänzend weissen, monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 180°. Dieselben sind unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

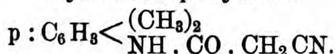
Analysen:

I. 0,1678 g Substanz gaben 0,4263 g CO_2 = 0,1162 g C = 69,28 % C und 0,0896 g H_2O = 0,00965 g H = 5,75 % H.

II. 0,1983 g Substanz gaben bei 758 mm Barometerstand und 20° C. 28,3 ccm feuchten Stickstoff = 16,28 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2O$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	68,95 %	69,28 %	—
H_{10}	= 10 =	5,74 „	5,75 „	—
N_2	= 28 =	16,09 „	—	16,28 %
O	= 16 =	9,22 „	—	—
	174	100,00 %.		

Cyanacet-p-xylidid



$$p:C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{NH.CO.CH_2CN}.$$

Aus Alkohol scheidet sich der Körper in wohl ausgebildeten, glänzenden farblosen Nadeln ab, welche bei 167° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

[1]) Beilstein II (Privatm.) 363.

[2]) Ebenda (Privatm.) 366.

Analysen:

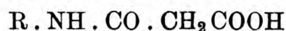
I. 0,1868 g Substanz gaben 0,4802 g CO_2 = 0,1309 g C = 70,10 % C und 0,111 g H_2O = 0,01237 g H = 6,62 % H.

II. 0,1682 g Substanz gaben bei 757 mm Barometerstand und 22° C. 21,8 ccm feuchten Stickstoff = 14,60 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{12}N_2O$:			Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 =	70,21 %	70,10 %	—
H_{12}	= 12 =	6,39 „	6,62 „	—
N_2	= 28 =	14,89 „	—	14,60 %
O	= 16 =	8,51 „	—	—
	188	100,00 %.		

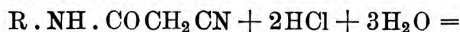
IV. Versuche, aus den Cyanacetylverbindungen durch Verseifung die zugehörigen Säuren darzustellen.

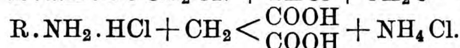
Es wurde nun versucht, in den dargestellten Cyanverbindungen die Cyangruppe zu verseifen, um so zu Säuren der allgemeinen Formel



$$R.NH.CO.CH_2COOH$$

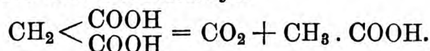
zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde die betr. Cyanverbindung mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf ca. 140° erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte der Rohrinhalt reichliche Abscheidung von nadelförmigen Krystallen und beim Oeffnen des Rohrs wurde eine heftige Gasentwickelung beobachtet. Die abfiltrierten Krystalle waren in Wasser leicht löslich und wurden durch geeignete Reaktionen als salzsaures Salz des in Frage stehenden Amins erkannt. Weitere Mengen desselben krystallisierten beim Eindampfen der salzsauren Lösung aus, welche nach dem Abfiltrieren derselben mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und zur Trockne verdampft wurde. Im Rückstand liess sich sowohl Essigsäure wie Ammoniak nachweisen. Der diesen Thatsachen zu Grunde liegende chemische Prozess ist folgender:





$$R.NH.COCH_2CN + 2HCl + 3H_2O =$$
$$R.NH_2.HCl + CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Es wurde also der ganze Acetylrest abgespalten und zu Malonsäure verseift unter Bildung des salzsauren Amins. Die entstandene Malonsäure aber zerfällt schon bei einer 132° übersteigenden Temperatur glatt in Essigsäure und Kohlendioxyd.



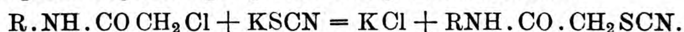
$$CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = CO_2 + CH_3.COOH.$$

Es konnte daher später nur Essigsäure nachgewiesen werden und erklärt sich aus diesem Zerfall der Malonsäure die schon erwähnte

lebhafte Gasentwickelung beim Oeffnen des Rohres. Verschiedene andere unter gewöhnlichem Druck mit verdünnnter Salzsäure oder Schwefelsäure angestellte Versuche führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis, sondern verliefen in gleicher Weise unter Zersetzung des Ausgangsmaterials.

V. Einwirkung von Rhodankalium auf die Chloracetylanilide.

Um das Verhalten der Chloracetylverbindungen gegen Rhodankalium zu prüfen, wurden die alkoholischen Lösungen derselben mit alkoholischer Rhodankaliumlösung etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Die vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrierte Lösung wurde dann entweder zur Krystallisation gestellt oder, falls keine Abscheidung eines krystallinischen Körpers erfolgte, auf ein kleines Volumen eingedampft, und mit kaltem Wasser der Körper abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln teilweise unter Zusatz von Tierkohle gelang es bei allen Chloracetaniliden Rhodanacetylverbindungen in reinem Zustande darzustellen, deren Bildung die folgende allgemein giltige Gleichung veranschaulicht:



$$R.NH.CO\,CH_2Cl + KSCN = KCl + RNH.CO.CH_2SCN.$$

Rhodanacetanilid



$$C_6H_5.NH.CO.CH_2.SCN.$$

Durch Abscheidung aus der konzentrierten alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man den Körper in Form feiner, glänzend weisser Nädelchen, welche zwischen 86—87° schmelzen. Dieselben sind nicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht dagegen in Aethylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

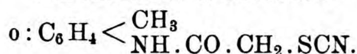
I. 0,1708 g Substanz gaben 0,3524 g CO_2 = 0,0961 g C = 56,26 % C und 0,068 g H_2O = 0,0075 g H = 4,42 % H.

II. 0,1879 g Substanz gaben bei 750 mm Barometerstand und 24° C. 25 ccm feuchten Stickstoff = 18,86 % N.

III. 0,1759 g Substanz gaben 0,2174 g $BaSO_4$ = 0,0298 g S = 16,96 %.

Berechnet auf die Formel $C_9H_8N_2SO$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_9	= 108 =	56,25 %	56,26 %	—	—
H_8	= 8 =	4,18 „	4,42 „	—	—
N_2	= 28 =	14,58 „	—	14,86 %	—
O	= 16 =	8,33 „	—	—	—
S	= 32 =	16,66 „	—	—	16,96 %
	192	100,00 %.			

Rhodanacet-o-toluidid



Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisiert die Verbindung in sehr feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°. Dieselben sind wenig löslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

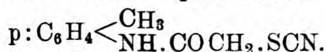
Analysen:

I. 0,2035 g Substanz gaben bei 750 mm Barometerstand und 25°, 24,5 ccm feuchten Stickstoff = 13,24 % N.

II. 0,2258 g Substanz gaben 0,2492 g $BaSO_4$ = 0,0342 g S = 15,15 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	58,25 %	—	—
H_{10}	= 10 =	4,85 „	—	—
N_2	= 28 =	13,59 „	13,24 %	—
S	= 32 =	15,55 „	—	15,15 %
O	= 16 =	7,76 „	—	—
	206	100,00 %.		

Rhodanacet-p-toluidid



Man erhält diesen Körper aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung in feinen, schwach gefärbten, bei 125—126° schmelzenden Nadeln, welche in heissem Wasser und den übrigen Lösungsmitteln reichlich löslich sind.

Analysen:

I. 0,2234 g Substanz gaben bei 23°, 752 mm Barometerstand 27,3 ccm feuchten Stickstoff = 13,62 % N.

II. 0,2682 g Substanz gaben 0,3052 g $BaSO_4$ = 0,0419 g S = 15,62 % S.

Analog den oben ausführlich erwähnten Werten der o: Verbindung enthält die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO$ 13,59 % N und 15,55 % S.

Gefunden wurde: I. 13,62 % N und II. 15,62 % S.

Rhodanacet-o(α)-xylidid



Durch Ausfällen der mit Tierkohle entfärbten, eingeengten alkoholischen Lösung erhält man das Rhodanacetorthoxylidid als weisse, rhombische Blättchen, welche bei 102° schmelzen. In Wasser und Ligroin sind dieselben wenig löslich, leicht dagegen in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol.

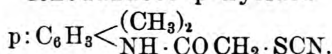
Analysen:

I. 0,1914 g Substanz gaben bei 753 mm Barometerstand und 25° C. 22 ccm feuchten Stickstoff = 12,83 % N.

II. 0,2058 g Substanz gaben 0,2227 g $BaSO_4$ = 0,03058 g S = 14,86 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{12}N_2SO$:			Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 =	60,00 %	—	—
H_{12}	= 12 =	5,45 „	—	—
N_2	= 28 =	12,74 „	12,83 %	—
O	= 16 =	7,27 „	—	—
S	= 32 =	14,54 „	—	14,86 %
	220	100,00 %.		

Rhodanacet-p-xylidid



$$p: C_6H_3 <^{(CH_3)_2}_{NH \cdot CO\,CH_2 \cdot SCN.}$$

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in weissen, feinen verfilzten Nadeln, welche bei 133° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

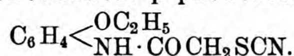
I. 0,2427 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 23° C. 27,3 ccm feuchten Stickstoff = 12,67 % N.

II. 0,206 g Substanz gaben 0,2242 g $BaSO_4$ = 0,03079 g S = 14,94 % S.

Nach den Berechnungen bei der o:Verbindung enthält die Formel p:$C_{11}H_{12}N_2SO$ 12,74 % N und 14,54 % S.

Die Analyse ergab: I. 12,67 % N und II. 14,94 % S.

Rhodanacet-p-phenetidid



$$C_6H_4 <^{OC_2H_5}_{NH \cdot CO\,CH_2SCN.}$$

Die Verbindung gewinnt man nach dem Ausfällen mit Wasser durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Eisessig in schwach gelblich gefärbten, büscheligen Krystallen, welche zwischen 164—165° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigester.

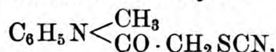
Analysen:

I. 0,2172 g Substanz gaben bei 759 mm Barometerstand und 25° C. 22 ccm feuchten Stickstoff = 11,68 % N.

II. 0,1937 g Substanz gaben 0,1988 g $BaSO_4$ = 0,0273 g S = 13,73 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{12}O_2NS$:			Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 =	55,93 %	—	—
H_{12}	= 12 =	5,08 „	—	—
O_2	= 32 =	13,55 „	—	—
N_2	= 28 =	11,89 „	11,68 %	—
S	= 32 =	13,55 „	—	13,73 %
	236	100,00 %.		

Rhodanacetmethylanilid



$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot CH_2SCN.\end{matrix}$$

Das Rhodanacetmethylanilid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in derben, weissen, monoklinen Säulen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 69°. In Wasser sind dieselben nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Essigester.

Analysen:

I. 0,2160 g Substanz gaben bei 21°, 752 mm Barometerstand, 26 ccm feuchten Stickstoff = 13,55 % N.

II. 0,2054 g Substanz gaben 0,2365 g $BaSO_4$ = 0,03248 g S = 15,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	58,25 %	—	—
H_{10}	= 10 =	4,85 „	—	—
N_2	= 28 =	13,59 „	13,55 %	—
O	= 16 =	7,76 „	—	—
S	= 32 =	15,55 „	—	15,81 %
	206	100,00 %.		

Zusammenstellung der Untersuchungs-Resultate.

I. Als Ausgangsmaterial dienten folgende chloracetylierten Anilide:

Chloracetanilid	Schmelzpunkt 134°
Chloracet-o-toluidid	„ 111°
Chloracet-p-toluidid	„ 164°
Chloracet-o-(α)-xylidid	„ 109°
Chloracet-p-xylidid	„ 153°
Chloracet-p-phenetidid	„ 148°
Chloracetmethylanilid	„ 70°

II. Durch Einwirkung von benzol- und p-toluolsulfinsaurem Salz auf die Chloracetylderivate wurden erhalten:

Phenylsulfonacetanilid	Schmelzpunkt 142°
p-Tolylsulfonacetanilid	„ 168°
Phenylsulfonacet-o-toluidid	„ 150°
p-Tolylsulfonacet-o-toluidid	„ 129°
Phenylsulfonacet-p-toluidid	„ 153°
p-Tolylsulfonacet-p-toluidid	„ 157°
Phenylsulfonacet-o-(α)-xylidid	„ 141°
p-Tolylsulfonacet-o-(α)-xylidid	„ 153-154°
Phenylsulfonacet-p-xylidid	„ 143°
p-Tolylsulfonacet-p-xylidid	„ 160°
Phenylsulfonacet-p-phenetidid	„ 151°
p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid	„ 156°

Phenylsulfonacetmethylanilid	„ 125°
p-Tolylsulfonacetmethylanilid	„ 112°

III. Durch alkoholisches Kalihydrat wurden die Phenyl- und Tolylsulfonacetylderivate gespalten in das freie Amin und das entsprechende Sulfon:

Methylphenylsulfon	Schmelzpunkt 88°
Methyl-p-Tolylsulfon	„ 86-87°

IV. Bei Behandlung der Chloracetylderivate mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entstanden die Anilide der Thiodiglycolsäure:

Thiodiglycolsäuredianilid	Schmelzpunkt 169°
Thiodiglycolsäuredi-o-toluidid	„ 190°
Thiodiglycolsäuredi-p-toluidid	„ 194°
Thiodiglycolsäuredi-o-(α)-xylidid	„ 194°
Thiodiglycolsäuredi-p-xylidid	„ 210°
Thiodiglykolsäuredi-p-phenetidid	„ 221°
Thiodiglycolsäuredimethylanilid	„ 115°

V. Aus den dargestellten Sulfiden konnten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat folgende Sulfone erhalten werden:

Sulfondiessigsäureanilid	Schmpkt. 220-225°
Sulfondiessigsäure-o-toluidid	„ 225-226°
Sulfondiessigsäure-p-toluidid	„ 221°
Sulfondiessigsäure-p-xylidid	„ 237°
Sulfondiessigsäure-p-phenetidid	„ 239°
Sulfondiessigsäuremethylanilid	„ 152°

VI. Beim Behandeln der Chloracetanilide mit Cyankalium entstanden:

Cyanacetanilid	Schmpkt. 198,5-200°
Cyanacetmethylanilid	„ 86-87,5°
Cyanacet-p-toluidid	„ 180°
Cyanacet-p-xylidid	„ 167°

VII. Mit Rhodankalium setzten sich die Chloracetylanilide um zu:

Rhodanacetanilid	Schmelzpkt. 86-87°
Rhodanacet-o-toluidid	„ 102-103°
Rhodanacet-p-toluidid	„ 125°
Rhodanacet-o-(α)-xylidid	„ 102°
Rhodanacet-p-xylidid	„ 133°
Rhodanacet-p-phenetidid	„ 164-165°
Rhodanacetmethylanilid	„ 69°

Nicht isoliert konnten die Cyanacetylverbindungen des o-Toluidins, (α)o-Xylidins und des p-Phenetidins werden. Die Oxydation der dargestellten Sulfide zu den entsprechenden Sulfonen führte nur bei der Verbindung des (α)o-Xylidins zu keinem befriedigenden Ergebniss.

Ueber die Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide.

Von G. Frerichs und H. Beckurts.

(Vorläufige Mitteilung.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung von W. Grothe möchten wir in aller Kürze über die Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide Mitteilung machen. Nach demnächstigem Abschluss dieser Untersuchungen werden wir eingehender über dieselben berichten.

In einer Arbeit über Karbaminthioglykolsäureanilid schreibt Rizzo[1]), dass durch Einwirkung von Baryum- oder Ammoniumrhodanat auf Chloracetylanilid das bekannte Rhodanacetanilid vom Schmp. 176° entsteht. Irgend welche Angaben über Bildung und Eigenschaften des Rhodanacetanilids konnten wir in der Litteratur nicht finden. Durch Wiederholung der von Grothe angestellten Versuche konnten wir aber feststellen, dass bei der Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilid zunächst das von Grothe beschriebene, bei 86—87° schmelzende Rhodanacetanilid entsteht, welches bei längerem Erhitzen seiner Lösung sich in eine isomere Verbindung verwandelt, welche bei 178°, nicht, wie Rizzo angiebt, bei 176° schmilzt. Diese Verbindung ist aber kein Rhodanacetanilid, sondern mit dem zuerst von P. Meyer[2]) aus Chloracetanilid und Thioharnstoff dargestellten Phenylthiohydantoin identisch.

Wir haben dann auch die Frage zu entscheiden versucht, ob die von Grothe dargestellten Rhodanacetylverbindungen sich von der normalen oder von der Isorhodanessigsäure ableiten. Diese Versuche haben ergeben, dass die von Grothe dargestellten Verbindungen mit Ausnahme des Rhodanacetmethylanilids als Derivate der normalen Rhodanessigsäure anzusehen sind. Das Methylanilid ist dagegen als Isorhodanacetmethylanilid zu bezeichnen. Auch andere sekundäre Amine, wie z. B. Aethylanilin, liefern Abkömmlinge der Isorhodanessigsäure, wenn man auf ihre Chloracetylderivate Kaliumrhodanid einwirken lässt. Verbindungen von primären Aminen mit Isorhodanessigsäure scheinen sehr unbeständig zu sein; es gelang uns bis jetzt nur die Darstellung von Isorhodanacet-p-toluidid dadurch, dass wir Kaliumrhodanid auf Chloracet-p-toluidid in alkoholischer Lösung nur ganz kurze Zeit einwirken liessen. Schon nach kurzem Erhitzen der Lösung des Iso-

---

[1]) Gaz. chim. ital. **28**, I. 356—370; Chem. Zentralbl. 1898, I. 296.

[2]) Berl. Ber. X, 1965.

rhodanacet-p-toluidids verwandelt sich dasselbe in die normale Verbindung und schliesslich gelingt es auch, das normale Rhodanacet-p-toluidid in das isomere p-Tolylthiohydantoin zu verwandeln.

Gleichzeitig mit dem ausführlichen Berichte über diese Untersuchungen werden wir auch über die analogen Selencyanverbindungen Mitteilung machen, welche sich im allgemeinen den Rhodanverbindungen sehr ähnlich verhalten, wenn sie auch in mancher Beziehung Abweichungen von denselben aufweisen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

34. Ueber den Harzbalsam von Picea vulgaris Link. (Jura-Terpentin.)

Von A. Tschirch und E. Brüning.

(Eingegangen den 25. VIII. 1900.)

Der Jura-Terpentin wird im schweizerischen Jura, hauptsächlich in Soulce und Tramelan im Delsberger Thal, von *Picea vulgaris* Link, der Rottanne oder Fichte, gewonnen. Eine genaue Beschreibung der Harzgewinnung von Picea vulgaris Lk. im bernischen Jura hat uns Flückiger[1]) und zehn Jahre später Ducommun[2]) gegeben.

Maly[3]) zog zum Vergleich mit dem von ihm untersuchten amerikanischen Kolophonium unter anderem auch das ausgeflossene Harz der Rottanne heran. Er stellte aus dem krystallinischen Rückstand nur das Silbersalz her, ohne die erhaltene Säure selbst näher zu untersuchen. Er erwähnt, dass das erhaltene Silbersalz alle Eigenschaften des abietinsauren Silbers hatte.

Flückiger und Ducommun sind die einzigen, welche Terpentin, resp. Galipot von Picea vulg. Lk. aus dem Jura näher untersucht haben.

Flückiger[4]) ist der erste gewesen, der in dem Galipot der Picea vulg. des Jura eine krystallisierende Säure nachwies. Nach vielen vergeblichen Versuchen erhielt er beim starken Abkühlen einer alkoholischen Lösung Krystalle. Er schreibt, dass dieselben mit der Zeit ihre Form ver-

---

[1]) Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 1875, S. 371.

[2]) Thèse, Berne 1885.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. (1864), Bd. CXXIX, S. 94—104.

[4]) Thèse, Berne 1885.

loren und mit NH_3, K_2CO_3 und Na_2CO_3 krystallisierende Salze gegeben hätten. Auch Ducommun[1]), welcher schon den einzig richtigen Weg, nur Harzprodukte ganz bestimmter Arten und keine in ihrer Provenienz unsicheren Handelsprodukte der Untersuchung zu Grunde zu legen, einschlug, bearbeitete das Harz von Picea vulgaris Lk. aus dem Berner Jura. Auch dieser Autor konnte nach den alten Methoden keine Krystalle erhalten. Durch Stehenlassen einer Lösung des Kolophoniums von Picea vulg. in einer Mischung von gleichen Teilen starkem Alkohol und Eisessig 6 Wochen bis 2 Monate war es ihm aber möglich, aus 2 kg des Harzes ca. 5 g reine Säure zu bekommen. Er bezeichnet sie als Abietinsäure und giebt ihr die Formel $C_{40}H_{56}O_4$. Den Schmelzpunkt fand er bei 165° C, das Ammoniumsalz war gelatineartig und zeigte keine krystallinische Struktur. Seine Elementaranalysen ergaben im Mittel C: 79,35, H: 9,60.

Betreffs der von Flückiger erhaltenen Krystalle bemerkt Ducommun, dass ersterer gar keine krystallisierte Harzsäure vor sich gehabt habe, sondern irgend ein anderes Produkt, da Abietinsäure mit den Alkalien keine krystallisierenden Verbindungen eingehe.

In neuester Zeit untersuchte M. Bamberger[2]) und Bamberger und Landsiedl[3]) das Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio Poir.), der Fichte (Picea vulg. Lk.) und der Lärche (Larix decidua Mill.). Es gelang dem ersteren aus dem Ueberwallungsharz der Fichte Paracumarsäure und Vanillin zu isolieren. Aus der zurückbleibenden Harzmasse konnte er keine Abietinsäure erhalten. Beim Verschmelzen mit Kali bekam er bei Picea vulg. Protokatechusäure und Paraoxybenzoësäure, neben etwas Brenzkatechin. Im eigentlichen Harzkörper fanden dann Bamberger und Landsiedl Pinoresinol, welchem die Formel $C_{19}H_{20}O_6$ resp. $C_{17}H_{12}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$ zukommt. Salpetersäure führte das Pinoresinol in Dinitrogujakol $C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)_2$ über, einen Körper, den Herzig durch Behandeln von Gujakonsäure mit salpetriger Säure erhielt. Im ätherlöslichen Teil des Ueberwallungsharzes von Picea vulg. fanden die genannten Autoren ein Gemenge von Abietinsäurepinoresinolester und Parakumarsäurepinoresinolester, im ätherunlöslichen Teil dagegen Pinoresinotannol $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$, das jedenfalls frei im Ueberwallungsharz vorkommt.

Das Rohprodukt.

Durch die gütige Vermittelung des Herrn Apotheker Feure in Delémont erhielten wir eine grössere Menge des Juraterpentins aus Soulce, so wie er direkt aus den Bäumen fliesst und durch Abschaben gesammelt wird. Derselbe stammte bestimmt von Picea vulg. Lk. Das Produkt stellte ein unsauberes, schmieriges Gemenge von Nadeln, Rindenstücken und Holz der Rottanne mit Harz durchtränkt dar. Es

---

[1]) Pharmakogn. d. Pflanzenr. I., S. 73.

[2]) Monatsh. f. Chemie 12 (1891), S. 441 und 15 (1894), S. 505.

[3]) Ebenda 18 (1897), S. 481 und Sitzungsber. d. Wien. Akad. 22. Juni und 13. Juli 1899.

war von nicht unangenehmem, aromatischem Geruch. 3 kg dieses Gemenges mit Aether extrahiert, zeigten, dass das Ausgangsmaterial $^2/_3$ seines Gewichtes Terpentin, $^1/_3$ Verunreinigungen enthielt. Von Aether befreit, blieb der Terpentin als dunkelgoldgelbe, dickflüssige, durchsichtige Masse zurück.

Später zogen wir noch eine Probe Juraterpentin aus Soulce, welche wir durch die Vermittelung des Herrn Apotheker Gigon in Pruntrut erhalten hatten und der schon gereinigt war, zur Untersuchung heran. Derselbe hatte eine hellgelbe Farbe, verhielt sich sonst aber genau so wie der obige Terpentin.

Ebenso wurde ein Juraterpentin der Sammlung des hiesigen pharmazeutischen Institutes, bezeichnet „Jura (Soulce)“, untersucht, welcher durch jahrelanges Stehen und dadurch bewirktes Verdunsten des ätherischen Oeles eine feste Konsistenz und hellgelbe Farbe angenommen hatte.

Die weingeistige Lösung des Terpentins rötet Lackmuspapier schwach. In Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff war der Juraterpentin völlig löslich, in Petroläther nur zum Teil, in Wasser vollständig unlöslich. Wasser nahm beim Kochen mit Terpentin einen bitteren Geschmack an. Nach dem Zeisel'schen, von Benedict u. Grüssner modifizierten Verfahren, konnte kein Methoxylgehalt nachgewiesen werden.

Säure- und Verseifungszahlen.

Diese Zahlen wurden auf dieselbe Weise wie beim Canadabalsam bestimmt.

I. Juraterpentin, bezogen von Pharmacie Feune, Delémont.

Säurezahl direkt:

1 g	verbr.	4,526	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 126,77
1 „	„	4,545	„	„ „	= 127,26
1 „	„	4,534	„	„ „	= 126,95
1 „	„	4,549	„	„ „	= 127,37
				Im Mittel:	127,07.

Säurezahl indirekt:

1 g	verbr.	4,550	ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 127,40
1 „	„	4,565	„	„ „	= 127,82
1 „	„	4,541	„	„ „	= 127,14
1 „	„	4,536	„	„ „	= 127,76
				Im Mittel:	127,53.

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Stunden:	1 g verbr.	4,639	ccm $\frac{n}{2}$	KOH	= 129,89
„ 48 „	1 „ „	4,620	„	„ „	= 129,36
„ 72 „	1 „ „	4,622	„	„ „	= 129,41
„ 8 Tagen:	1 „ „	4,620	„	„ „	= 129,36
				Im Mittel:	129,50.

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Stunde:	1 g verbr.	4,614	ccm $\frac{n}{2}$	KOH	= 129,19
„ 2 „	1 „ „	4,703	„	„ „	= 131,68
„ 4 „	1 „ „	4,650	„	„ „	= 130,20
„ 8 „	1 „ „	4,653	„	„ „	= 130,28
				Im Mittel:	130,33.

II. Juraterpentin von Pharmacie Gigon, Pruntrut.

Säurezahl direkt:

1 g verbr.	4,102	ccm $\frac{n}{2}$	KOH	= 114,85
1 „ „	4,123	„	„ „	= 115,44
1 „ „	4,100	„	„ „	= 114,80
1 „ „	4,132	„	„ „	= 115,69
			Im Mittel:	115,19.

Säurezahl indirekt:

1 g verbr.	4,123	ccm $\frac{n}{2}$	KOH	= 115,44
1 „ „	4,149	„	„ „	= 116,17
1 „ „	4,161	„	„ „	= 116,50
1 „ „	4,127	„	„ „	= 115,55
			Im Mittel:	115,91.

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Stunden:	1 g verbr.	4,248	ccm $\frac{n}{2}$	KOH	= 118,94
„ 48 „	1 „ „	4,216	„	„ „	= 118,04
„ 72 „	1 „ „	4,197	„	„ „	= 117,51
„ 8 Tagen:	1 „ „	4,208	„	„ „	= 117,82
				Im Mittel:	118,08.

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Stunde:	1 g verbr.	4,222	ccm $\frac{n}{2}$	KOH	= 118,21
„ 2 „	1 „ „	4,171	„	„ „	= 116,78
„ 4 „	1 „ „	4,238	„	„ „	= 118,66
„ 8 „	1 „ „	4,230	„	„ „	= 118,44
				Im Mittel:	117,72.

Aus den Titrationen ersieht man, dass sowohl bei der kalten wie heissen Verseifung dieselben Zahlen erhalten werden. Ebenso ist

die Differenz zwischen den Säure- und Verseifungszahlen so gering, dass dieselbe nur durch die nicht zu vermeidenden Fehler bei der Titration oder bei der „Verseifung“ eintretende geringe Zersetzung bedingt sein wird.

Trockne Destillation.

In einer tubulierten mit Thermometer versehenen Retorte wurden 120 g Juraterpentin auf dieselbe Weise wie beim Canadabalsam (vgl. No. 33) der fraktionierten trocknen Destillation unterworfen. Auf dieselbe Weise wie dort gelang es, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure nachzuweisen. Die Bernsteinsäure schmolz bei 184°, doch war die Ausbeute zu einer Elementaranalyse ebenfalls zu gering.

Bitterstoff.

Derselbe wurde durch Ausziehen des Terpentins mit heissem Wasser erhalten. Er krystallisierte nicht und mussten wir uns daher auf die charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure beschränken. Glykose war nicht nachweisbar.

Methode der Untersuchung.

Es wurde dieselbe Methode, welche bei den übrigen Koniferenharzen in Anwendung kam, auch hier angewandt, nämlich fraktioniertes Ausschütteln mit 1 % Ammoniumkarbonat-, 1 % Natriumkarbonat-, 1 ‰ und 1 % Kalihydratlösung, Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser, Abziehen des Aethers und Ueberdestillieren des ätherischen Oeles aus dem Rückstand mit Wasserdämpfen. Zurück blieb das gegen Kali resistente Resen.

Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

Picea-Pimarinsäure.

Bis zur Erschöpfung waren 12 Ausschüttelungen nötig. Die Menge der durch Eintragen in angesäuertes Wasser erhaltenen Säure, welche von Anfang an weiss war, war sehr gering. Aus 500 g Terpentin erhielten wir nur 11 g getrocknete Säure, also 2—3 %. Dieselbe war nicht krystallisationsfähig, auch verliefen Trennungsversuche mit festem Kali oder alkoholischer Bleiacetatlösung resultatlos. Die gereinigte und getrocknete Säure stellte ein weisses, lockeres, amorphes Pulver ohne Geruch und Geschmack dar, welches in Wasser und Petroläther völlig unlöslich war. In den anderen Lösungsmitteln war sie vollständig löslich. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion. Eine 5 %ige Lösung verhielt sich optisch inaktiv. Die Säure schmolz bei 130—132° ohne vorher zu sintern.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermaſsen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau, rehbraun, gelbgrün, dunkelgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos. Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz. Tropfenfärbung keine.

3. Mach'sche Reaktion: Rötlich-blaugrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach 2 Stunden war die Flüssigkeit gelbgrün, mit einem Stich ins gelbbraune, die Fluorescenz blieb.

Die Elementaranalyse der im Exsiccator über konz. H_2SO_4 getrockneten Substanz ergab:

0,1534 g Subst. verbrannte zu 0,4222 CO_2 und 0,1292 H_2O
0,1200 „ „ „ „ 0,3310 „ „ 0,1018 „
0,1822 „ „ „ „ 0,5018 „ „ 0,1538 „

Hieraus ergiebt sich in Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	75,06	75,22	75,11	75,13 %
H:	9,37	9,42	9,37	9,38 „

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}O_2$:
C: 75,00 H: 9,62.

Bei Aufstellung der Formel wurden noch folgende Formeln in Betracht gezogen:

$C_{18}H_{28}O_2$:	$C_{14}H_{20}O_2$:	$C_{14}H_{22}O_2$:	$C_{15}H_{22}O_2$:
C: 75,42 H: 8,73	C: 76,36 H: 9,09	C: 75,67 H: 10,00	C: 76,91 H: 9,40.

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen der Picea-Pimarinsäure, wie der Körper genannt wurde, führte zu folgenden Ergebnissen:

Direkt titriert:

1 g brauchte 9,354 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 261,91.

24 Stunden kalt verseift:

1 g brauchte 9,296 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 260,28.

1 Stunde heiss verseift:

1 g brauchte 9,362 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 262,13.

Die Picea-Pimarinsäure giebt demnach keine Verseifungszahlen.

9,354 ccm $\frac{n}{2}$ KOH enthalten 0,1824 K. Es würden also 100 Teile Säure 18,24 Teile K brauchen. 100 Teile $C_{18}H_{20}O_2$ brauchen zur Bildung von $C_{18}H_{19}KO_2$ 18,74 Teile K. Es stimmen demnach die gefundenen mit den für ein Monokaliumsalz berechneten Werten gut überein.

Ausschütteln mit 1% Natriumkarbonatlösung.

Nachdem die ätherische Lösung mit Ammoniumkarbonatlösung erschöpft war, wurde auf die gleiche Weise mit je 2 Liter 1% Sodalösung ausgeschüttelt, wozu 25 Ausschüttelungen nötig waren. Die Ausbeute der Rohsäure betrug annähernd 50%.

Die Ausschüttelungen waren bis zuletzt mehr oder minder stark gefärbt und mussten durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausschütteln gereinigt werden. Hierbei wurde als Nebenprodukt etwas Farbstoff als dunkelbraunes Pulver erhalten.

Die gereinigte und getrocknete Rohsäure, welche ein weisses, lockeres und amorphes Pulver vorstellte, war in allen Lösungsmitteln ausser Wasser löslich. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer. Säure- und Verseifungszahlen stimmten ebenfalls mit einander nahezu vollständig überein.

Säurezahl direkt:

1 g	Rohsäure	braucht	6,048	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 169,34
1 „	„	„	6,100	„ „ „	= 170,80
1 „	„	„	6,041	„ „ „	= 169,14
1 „	„	„	6,105	„ „ „	= 170,94
				Im Mittel:	170,05.

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Stunden:	1 g	braucht	6,138	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 171,86
„ 48 „	1 „	„	6,119	„ „ „	= 171,33
„ 72 „	1 „	„	6,113	„ „ „	= 171,26
„ 8 Tagen:	1 „	„	6,122	„ „ „	= 171,41
				Im Mittel:	171,46.

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Stunde:	1 g	braucht	6,140	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 171,92
„ 2 „	1 „	„	6,109	„ „ „	= 171,05
„ 4 „	1 „	„	6,158	„ „ „	= 172,87
„ 8 „	1 „	„	6,099	„ „ „	= 170,77
				Im Mittel:	171,65.

Die Cholesterinreaktionen ergaben folgende Färbungen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau, rehbraun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform schwach gelb gefärbt. Schwefelsäure rotbraun mit Fluorescenz. Tropfenfärbung keine.

3. Mach'sche Reaktion: Violettrot, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit war rosarot mit eosinartiger Fluorescenz. Nach 2 stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit schmutzig gelbrot, die Fluorescenz bleibt.

Picea-Pimarsäure.

Die Rohsäure wurde in Methylalkohol gelöst. Nach mehrwöchentlichem Stehen in leicht verschlossenen Gefässen erhielten wir neben grossen Mengen amorpher, dunkelgefärbter, zäher Produkte eine geringe Ausbeute an Krystallen. Durch vielfaches Umkrystallisieren wurden dieselben analysenrein und von konstantem Schmelzpunkt erhalten. Die Krystallform entsprach genau der für Pimarsäure. Die Säure krystallisierte in derben, blumenkohlartigen Drusen, welche nicht mit den gipsartigen Blättchen der Abietinsäure zu verwechseln sind.

Leider war es trotz der verschiedensten Versuche nicht möglich, eine Zerlegung der Pimarsäure, wie sie Vesterberg[1]) gelungen ist, durchzuführen.

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 144—145°. Bei 140° fing die Substanz an zu sintern. Die erhaltene krystallisierte Harzsäure löste sich in allen schon öfters angegebenen Lösungsmitteln, ausser Wasser.

Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer, eine ebensolche 5 %ige Lösung drehte die Polarisationsebene nicht. Methoxyl war nach dem Verfahren von Zeisel nicht nachweisbar.

Eine über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrocknete Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

0,1842	Substanz:	0,5382 CO_2	und 0,1646 H_2O
0,1772	„	0,5162 „	„ 0,1586 „
0,1930	„	0,5628 „	„ 0,1736 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	79,39	79,49	79,52	79,46 %
H:	9,92	9,94	9,99	9,95 „

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$:
C: 79,47 H: 9,94.

Nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode wurden mit Aceton (konst. Erh. 16,9°) als Lösungsmittel Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und folgende Werte erhalten:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel
335	276	299	300	319.	305

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:
302.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885) 2, S. 3331—3334; ebenda 19 (1886) 2, S. 2167—2175.

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ überein.

Titration.

Säurezahl direkt:

1 g Säure brauchte 6,851 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 192,02.

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Stunden: 1 g Säure brauchte 6,864 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 192,49.

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Stunde: 1 g Säure brauchte 6,822 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 191,01.

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl ergiebt für beide ein übereinstimmendes Resultat. Es wird also bei längerer Einwirkung von Alkali nicht mehr davon gebunden. Dasselbe Verhalten konnte auch bei der Pimarsäure, welche aus französischem Terpentin isoliert wurde, beobachtet werden, worauf wir später noch ausführlich zurückkommen. Bei Abietinsäure und den der Abietinsäure ähnlichen Säuren ist stets eine sog. Verseifungszahl beobachtet worden, indem wahrscheinlich bei diesen Säuren ein zweites Wasserstoffatom unter Bildung eines alkalireicheren Salzes ersetzt wird. Ebenso war es hier möglich, leicht neutrale Salze zu erhalten. Mach[1]) und Vesterberg[2]) haben nachgewiesen, dass Abietinsäure vorwiegend saure Salze liefert, während die neutralen Salze schwer erhältlich sind, Pimarsäure dagegen leicht neutrale Salze giebt. Saure Salze konnte Vesterberg bei Pimarsäure nicht erhalten.

Salze der Picea-Pimarsäure.

Kaliumsalz. Die reine Säure wurde in heisser verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer weissen, seifenartigen Masse, die aus äusserst feinen biegsamen Nadeln besteht. Das Salz wurde bei 100° getrocknet. Es enthielt 11,38 % K. Berechnet für $C_{20}H_{29}KO_2$ = 11,47 % K.

Calciumsalz. Zu dessen Darstellung wurde eine sehr verdünnte wässerige Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorcalciumlösung gefällt. Es entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 6,28 % Ca. Berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$ = 6,23 % Ca.

---

1) Monatsh. f. Chem. 14 (1893), S. 186 und 15 (1894), S. 627.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885) 2, S. 3331; 19 (1886) 2, S. 2167; 20 (1887) 2, S. 3248.

Bleisalz. Dasselbe wurde durch Fällen einer alkoholischen Bleiacetatlösung mit einer alkoholischen Lösung der Säure erhalten. Es entstand ein weisser Niederschlag, bei welchem unter dem Mikroskop kleine feine Nädelchen zu sehen waren. Das erhaltene Salz war in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Die Bestimmung des Bleies ergab 25,46 % Pb. Ein Salz der Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt 25,49 % Pb.

Silbersalz. Eine alkoholische Lösung der Säure versetzten wir mit alkoholischer Silbernitratlösung im Ueberschuss, dann wurde tropfenweise sehr verdünnte alkoholische Ammoniakflüssigkeit zugesetzt. Das Silbersalz fiel in Form feiner, weisser, voluminöser Flocken aus. Es wurde vom überschüssigen Silbernitrat befreit und bei 80° getrocknet. In Wasser war es unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in geringem Ueberschuss von Ammoniak. Am Licht wurde es nicht verändert. Es enthielt 26,46 % Ag. $C_{20}H_{29}O_2Ag$ verlangt 26,40 % Ag.

Zieht man die direkte Titration in Betracht, so erhält man folgende Werte:

1 g Säure hatte 6,851 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1335 K zur Sättigung gebraucht. 100 g demnach 13,35 K. Berechnet würden 100 g $C_{20}H_{30}O_2$ zur Bildung von $C_{20}H_{29}KO_2$ 12,91 K brauchen.

Aus allen Versuchen ergiebt sich, dass hier eine Pimarsäure vorliegt. Sie stimmt mit der Pimarsäure aus Galipot in der Krystallform, der molekularen Zusammensetzung, der leichten Bildung von neutralen Salzen vollständig überein. Da dieselbe aus dem Terpentin von Picea vulgaris erhalten worden war, nannten wir sie Picea-Pimarsäure.

Die Frage, ob die optische Inaktivität der Säure von der Darstellungsweise herrührt, konnte nicht beantwortet werden, da aus einem selbst bereiteten Kolophonium nach der alten Methode keine Krystalle erhalten werden konnten, was ja auch Ducommun nicht gelungen war.

Der Gehalt an Picea-Pimarsäure beträgt ungefähr 2 %.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermafsen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Kirschrot, violett, blau, rehbraun, gelbgrün, dunkelgrün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos. Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz. Tropfenfärbung keine.
3. Mach'sche Reaktion: Rotviolett, blau.
4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit wird rosarot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach 2 Stunden war die Flüssigkeit schmutzig gelbbraun, die Fluorescenz blieb.

Die aus Juraterpentin (Pharmazie Gigon) und aus dem der hiesigen Sammlung isolierte krystallisierte Säure verhielt sich in allen Eigenschaften gleich. Ebenso waren die Resultate der Elementaranalyse dieselben.

Picea-Pimarsäure aus Juraterpentin (Pharmacie Gigon):

0,1982 Substanz: 0,5772 CO_2 und 0,1778 H_2O.

Picea-Pimarsäure aus Juraterpentin der Sammlung:

0,2256 Substanz: 0,6576 CO_2 und 0,2022 H_2O.

In Prozenten:

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$:
C:	79,42	79,50	79,47
H:	9,96	9,95	9,94.

Ducommun, welcher im Harze von Picea vulgaris sehr wenig sog. Abietinsäure fand, erhielt im Mittel C: 79,35, H: 9,60. Nach den Molekulargewichtsbestimmungen Mach's ist die Ducommun'sche Formel $C_{40}H_{56}O_4$ ausgeschlossen. Die Resultate seiner Elementaranalysen stimmen auch besser auf Pimarsäure, als auf die von Mach aufgestellte Abietinsäureformel $C_{19}H_{28}O_2$, was aus folgender Tabelle leicht zu ersehen ist.

	Abietinsäure		Pimarsäure		Angebliche Abietinsäure aus Picea vulgaris.		Picea-Pimarsäure aus Picea vulgaris.	
	Gefunden von Mach. Im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$	Gefunden von Vesterberg. Im Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$	Gefunden von Ducommun. Im Mittel	Berechnet für $C_{40}H_{56}O_4$	Gefunden von Tschirch u. Brüning. Im Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C:	78,97	79,16	79,28	79,47	79,35	80,00	79,46	79,47
H:	9,84	9,73	9,94	9,94	9,60	9,33	9,95	9,94

α- und β-Picea-Pimarolsäure.

Die Hauptmenge der durch Soda aus dem Juraterpentin isolierten Harzsäuren war amorpher Natur. Die Krystallisationsmutterlaugen, welche keine Krystalle mehr abschieden, wurden durch alkoholische Bleiacetatlösung in einen mit Blei ein in Alkohol unlösliches Bleisalz gebenden Teil, α-Picea-Pimarolsäure, und einen kleineren mit Blei ein in Alkohol lösliches Bleisalz gebenden Teil, β-Picea-Pimarolsäure, getrennt. Beide Säuren krystallisierten nicht. Sie bildeten in trockenem Zustande weisse, lockere, geruch- und geschmacklose Pulver.

Beide Säuren zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Picea-Pimarsäure. Eine 5 % Lösung in Alkohol verhielt sich optisch inaktiv. Die Schmelzpunkte differierten sehr wenig von einander.

α-Picea-Pimarolsäure begann bei 90° zu sintern und war bei 95° völlig geschmolzen.

β-Picea-Pimarolsäure fing bei 88° an zu sintern und schmolz vollständig bei 94°.

Bei beiden Säuren ergaben die Cholesterinreaktionen dieselben Resultate:

1. Liebermann'sche Reaktion: Kirschrot, violett, blau, rehbraun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos. Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz. Tropfenfärbung keine.

3. Mach'sche Reaktion: Rotviolett, blaugrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach 2 Stunden Flüssigkeit schmutzig gelbbraun mit Fluorescenz.

Die Elementaranalyse der gut getrockneten Substanzen ergab:

α-Picea-Pimarolsäure:

0,1724 verbrannte zu 0,5046 CO_2 und 0,1812 H_2O
0,1750 „ „ 0,5118 „ „ 0,1824 „
0,1698 „ „ 0,4966 „ „ 0,1792 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	79,82	79,81	79,76	79,79 %
H:	11,67	11,58	11,72	11,65 „

β-Picea-Pimarolsäure:

0,1766 verbrannte zu 0,5148 CO_2 und 0,1864 H_2O
0,1932 „ „ 0,5642 „ „ 0,2024 „
0,1794 „ „ 0,5238 „ „ 0,1892 „

Hieraus ergiebt sich in Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	79,50	79,64	79,52	79,55 %
H:	11,72	11,64	11,71	11,69 „

Die geringe Differenz der Verbrennungsresultate, sowie das übrige Verhalten lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass man es hier mit zwei isomeren Säuren zu thun hat.

	α-Picea-Pimarolsäure im Mittel gef.:	β-Picea-Pimarolsäure im Mittel gef.:	Berechnet für $C_{25}H_{44}O_2$:
C:	79,79	79,55	79,78 %
H:	11,65	11,69	11,70 „

In Betracht wurden noch folgende Formeln gezogen:

$C_{21}H_{32}O_2$:	$C_{25}H_{40}O_2$:	$C_{25}H_{42}O_2$:
C: 79,74 H: 10,13.	C: 80,64 H: 10,75.	C: 80,21 H: 11,22.

Die Titration ergab folgende Werte:

Direkt titriert:

1 g α-Picea-Pimarolsäure: 5,915 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 165,62
1 „ β- „ „ 5,896 „ „ „ = 165,08.

24 Stunden kalt verseift:

1 g α-Picea-Pimarolsäure: 5,887 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 164,83
1 „ β- „ „ 5,882 „ „ „ = 164,69.

1 Stunde heiss verseift:

1 g α-Picea-Pimarolsäure: 5,912 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 165,53
1 „ β- „ „ 5,904 „ „ „ = 165,31.

Die Resultate zeigen, dass beim Verseifen kein weiteres Alkali gebunden wird.

Aus den Titrationsergebnissen lässt sich ein Kaliumsalz der Formel $C_{25}H_{43}KO_2$ ableiten.

1 g α-Picea-Pimarolsäure neutralisierte 5,887 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1157 K. 100 g also 11,57 K.

1 g β-Picea-Pimarolsäure neutralisierte 5,896 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1149 K. 100 g = 11,49 K.

100 g $C_{25}H_{44}O_2$ würden berechnet zur Bildung von $C_{25}H_{43}KO_2$ 10,37 K brauchen.

Juroresen.

Auch Juraterpentin enthielt, wie Canadabalsam, nur ein alkoholunlösliches Resen. Es stellte ein weisses, leichtes, staubiges Pulver ohne Geruch und Geschmack vor. Krystallisationsversuche verliefen resultatlos. Gegen Kali war es resistent. Das Resen schmolz glatt bei 169—170°. Es war völlig löslich in Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäure und Wasser.

In Bezug auf die Cholesterinreaktionen schloss es sich den übrigen Resenen an.

1. Liebermann'sche Reaktion: Rötlich, rotbraun, braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform hellgelb. Schwefelsäure goldgelb mit Fluorescenz. Tropfenfärbung undeutlich, schmutzig bräunlich.

3. Mach'sche Reaktion: Rötlich, olivgrün, mit Stich ins Graue.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit bleibt farblos, es tritt auch keine Fluorescenz ein.

Ueber konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, gab das Resen folgende Verbrennungsresultate:

0,1438	Substanz:	0,4370	CO_2	und	0,1536 H_2O
0,1676	„	0,5092	„	„	0,1810 „
0,1978	„	0,5994	„	„	0,2098 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	82,88	82,85	82,64	82,75 %
H:	11,86	11,99	11,78	11,87 „

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{36}O$:

C: 82,89 H: 11,84.

In Berücksichtigung wurden noch sämtliche Formeln, welche beim Canadoresen aufgestellt worden waren, gezogen. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem Canadoresen überein, unterscheidet sich aber durch einen Mindergehalt von 4 H.

Die Ausbeute des Juroresen betrug 10—12 %.

Aetherisches Oel.

Das Oel war leicht durch Wasserdampfdestillation unter KOH-Zusatz vom Resen zu trennen.

Eine quantitative Bestimmung im Juraterpentin (Pharmazie Feure) ergab 32 %, in dem von der Pharmazie Gigon erhaltenen 33 % und in dem der hiesigen pharmakognostischen Sammlung, das 15 Jahre gelagert hatte, nur noch 3,5 %.

Das frisch destillierte Oel war wasserhell, leicht beweglich und farblos. Es besass den Geruch nach Terpentinöl und mischte sich in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform u. s. f. In frischem Zustand reagiert es neutral, beim Stehen an der Luft nimmt es bald saure Reaktion an und verharzt.

Der frische Terpentin von Picea vulgaris enthält 32—33 % ätherisches Oel.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

Der Juraterpentin enthält:

a) Freie Harzsäuren, von denen die eine krystallinisch ist. Die Hauptmenge ist amorph.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat isoliert man die Picea-Pimarinsäure, welcher die Formel $C_{18}H_{20}O_2$ zukommt.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen erhält man drei Säuren. Der kleinere Teil ist krystallinisch. Dieser Säure, der Picea-Pimarsäure, kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu. Sie stimmt vollständig mit Pimarsäure überein.

Der amorphe Teil lässt sich durch Blei in zwei isomere Säuren, α- und β-Picea-Pimarolsäure trennen. Beide bilden Bleisalze. Sie haben die Zusammensetzung $C_{25}H_{44}O_2$.

b) Resen $C_{21}H_{36}O$, welches in Alkohol unlöslich ist.

c) Aetherisches Oel. Dasselbe zeigt dasselbe Verhalten wie gewöhnliches Terpentinöl. Durch Wasserdampfdestillation lässt es sich völlig vom Harz trennen.

d) Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff und Farbstoff, neben geringen Mengen verunreinigender Substanz und Wasser.

Sowohl die krystallisierende Picea-Pimarsäure, als auch die amorphen Säuren geben keine sog. Verseifungszahlen.

Bei Ausführung der Cholesterinreaktionen geben die Säuren die gleichen und dem Cholesterin sehr ähnliche Färbungen, während das Resen ziemlich abweichende Reaktionen giebt.

100 Teile des gereinigten Juraterpentins enthalten:

Soda-lösl. Teil ca. 53 %	An Ammoniumkarbonat gehend: Picea-Pimarinsäure	$C_{18}H_{20}O_2$	2—3 %
	„ Natriumkarbonat gehend: Picea-Pimarsäure	$C_{20}H_{30}O_2$	1,5—2 „
	α- und β-Picea-Pimarolsäure	$C_{25}H_{44}O_2$	48—50 „
Soda-unlösl. Teil ca. 45 %	Aetherisches Oel		32—33 „
	Resen	$C_{21}H_{36}O$	10—12 „
ca. 2 %	Spuren Bernsteinsäure, Farbstoff, Bitterstoff, neben etwas verunreinigender Substanz und Wasser		1—2 „

Arbeiten aus dem pharmaz. Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

35. Ueber den Harzbalsam von Pinus Pinaster (Bordeaux-Terpentin).

Von A. Tschirch und E. Brüning.

(Eingegangen den 25. VIII. 1900.)

Von dem französischen oder Bordeaux-Terpentin wissen wir, dass derselbe von Pinus Pinaster Solander (Pinus maritima Poiret) gesammelt wird. In Frankreich scheint nur diese Seestrandfichte,

Pin maritime oder Pin de Bordeaux der Franzosen, bei der Gewinnung in Betracht zu kommen. In Westfrankreich wird Pinus Pinaster, hauptsächlich in den Départements de la Gironde und des Landes, zum Zwecke der Terpentingewinnung angebaut. Die Gewinnungsmethoden sind von Matthieu[1]) und Flückiger[2]) beschrieben worden.

Der Bordeaux-Terpentin ist frisch flüssig und durchsichtig, er trübt sich jedoch bald durch die Berührung mit der Luft, dabei halbflüssig und milchig werdend. Der des Handels hat die Konsistenz von dickem Honig, ist körnig und trübe. Nach langem Stehen trennt er sich in zwei Schichten, die obere ist dickflüssig, klar und mehr oder weniger dunkel gefärbt, während die untere fester ist und unter dem Mikroskop wetzsteinförmige Kryställchen erkennen lässt. In der Wärme löst sich dieser Absatz wieder auf und erscheint in der Kälte erst nach längerer Zeit wieder. Der Geruch ist unangenehm, der Geschmack scharf, bitter und ekelhaft. Das ätherische Oel aus dem französischen Terpentin ist linksdrehend.

Der erste, welcher mit französischem Terpentin resp. französischem Kolophonium arbeitete, war Baup[3]). Er isolierte eine Säure, welche er „acide pinique" nannte. Der von Unverdorben[4]) untersuchte gemeine Terpentin stammte von Pinus silvestris. Laurent[5]), welcher schon die Harzprodukte der einzelnen Koniferen gesondert studierte, erhielt aus dem Bodensatze von französischem Terpentin (von Pin. maritima) eine krystallisierte Säure. Er nannte dieselbe „Pimarsäure". Dieselbe Säure erhielt er auch aus Bordeaux-Kolophonium, er fand sie von gleicher Zusammensetzung, wie die Silvin- und Pininsäure (C = 79,7 %; H = 9,7 %). Er meinte, dass sie normale und saure Salze bilde; er destillierte die Pimarsäure im luftverdünnten Raum, behandelte sie mit Salpetersäure usw. Duvernoy[6]) zeigte, dass der von Laurent in dem französischen Galipot entdeckten und von ihm benannten Pimarsäure in der That die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt. An den Untersuchungen beteiligten sich im Laufe der Zeit mit mehr oder weniger Erfolg, ausser den schon genannten, Flückiger[7]), Bruylants[8]), Siewert[9]), Liebermann[10]), Haller[11]), Dietrich[12]), Ducommun[13]). Sie stellten die verschiedensten Formeln auf.

---

1) Flore Forestière 1877, S. 353.
2) Pharmak. d. Pflanzenreichs II, S. 65.
3) Extrait d'une lettre de M. Baup, Ann. de chim. et phys. 31 (1826), S. 108.
4) Poggend. Ann. 11 (1827), S. 27 und S. 393.
5) Liebig's Ann. 34 (1840), S. 272.
6) Liebig's Ann. 148 (1868), S. 143.
7) Journ. pr. Chem. 101 (1867), S. 240, 250.
8) Bull. de l'acad. roy. Belg. 2. Sér. 41, p. 539; 42 (1875), p. 370.
9) Ztschr. ges. Naturw. 14 (1859), S. 311.
10) Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), S. 1884.
11) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 2165.
12) Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Thèse, Berne 1883.
13) Etudes sur les acides cristallisables des Abiétinées. Thèse, Berne 1885.

Nachdem es schon Cailliot[1]) 1874 geglückt war, die Pimarsäure der früheren Autoren in Dextropimarsäure, Pyromarsäure und eine l-drehende Säure zu zerlegen, kam Vesterberg[2]) zu dem Resultat, dass die Pimarsäure der früheren Autoren ein Gemenge dreier Säuren sei. Er erhielt Dextropimarsäure, welche bei 210—211° schmolz und stark rechts drehte ($[\alpha]_D = +72,5^0$). Sie hatte die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. In den Mutterlaugen fand er eine zweite Säure, die Laevopimarsäure, bei 140—150° schmelzend. Dieselbe drehte stark links ($[\alpha]_D = -272^0$). Sie war mit Dextropimarsäure isomer und krystallisierte ebenfalls. In den Mutterlaugen der Natronsalzdarstellungen fand er dann noch eine dritte Säure, die er für verwandt mit der Haller'schen Pimarsäure hält.

Das Rohprodukt.

Der zur Untersuchung vorliegende Bordeaux-Terpentin war durch Vermittelung von C. Haaf, Bern, direkt aus Bordeaux bezogen. Er stellte eine dickliche, trübe, sehr zähflüssige, gelbbraune Masse dar; war undurchsichtig, fühlte sich körnig an und unter dem Mikroskop waren charakteristische, wetzsteinähnliche Krystalle zu sehen. Der Terpentin besass einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch und einen bitteren, widrigen Geschmack. Die alkoholische Lösung rötete Lackmus schwach. In Aether, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Essigsäure, Petroläther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Toluol war er löslich, in Wasser unlöslich. Dem letzteren erteilte er jedoch beim Erwärmen einen bitteren Geschmack. Nach dem von Benedict und Grüssner modifizierten Zeisel'schen Verfahren war kein Methoxylgehalt nachweisbar.

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen gab folgende Ergebnisse:

Säurezahl direkt:

1 g Terpentin verbr. 4,417 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 123,67
1 „ „ „ 4,399 „ „ „ = 122,99
1 „ „ „ 4,415 „ „ „ = 123,62.

Säurezahl indirekt:

1 g Terpentin verbr. 4,429 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 124,01
1 „ „ „ 4,415 „ „ „ = 123,62
1 „ „ „ 4,415 „ „ „ = 123,62.

---

[1]) Note préliminaire sur l'acide pimarique. Bull. soc. chim. 21 (1874), p. 387. Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874), S. 484.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 3331; 19 (1886), S. 2167; 20 (1887), S. 3248.

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Stunden:	1 g Terpentin verbr.	4,512	ccm	$\frac{n}{2}$	KOH	= 126,33
„ 48 „	1 „ „ „	4,514	„	„	„	= 126,39
„ 72 „	1 „ „ „	4,515	„	„	„	= 126,42
„ 8 Tagen:	1 „ „ „	4,513	„	„	„	= 126,36.

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Stunde:	1 g Terpentin verbr.	4,499	ccm	$\frac{n}{2}$	KOH	= 125,97
„ 2 „	1 „ „ „	4,5C8	„	„	„	= 126,22
„ 4 „	1 „ „ „	4,517	„	„	„	= 126,47
„ 8 „	1 „ „ „	4,491	„	„	„	= 125,74.

Die Säure- und Verseifungszahlen fallen also zusammen.

Trockene Destillation.

Durch fraktionierte, trockene Destillation war es hier ebenfalls möglich Bernsteinsäure, Ameisensäure, Essigsäure in geringen Mengen zu erhalten.

Bitterstoff.

Auch der Bordeaux-Terpentin erhielt einen nicht krystallisierenden Bitterstoff, welcher in der wässrigen Lösung durch die charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden konnte. Glukose als Spaltungsprodukt war nicht nachweisbar.

Methode der Untersuchung.

Die Methode der Untersuchung war die übliche durch fraktioniertes Ausschütteln mit 1%igen Alkalilösungen. Das Oel war sehr schwer vom Resen zu trennen. Das letztere war auf keine Weise fest und rein zu bekommen. Ausser in Wasser war es in allen Lösungsmitteln löslich. Es blieb als dickflüssige, dunkelgelbe, durchsichtige, gegen Kali resistente Masse mit starker Fluorescenz zurück.

Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung.

Pimarinsäure.

Nach 13 Ausschüttelungen war die ätherische Lösung des Bordeaux-Terpentins erschöpft. Die Ausbeute der von Anfang an weissen Säure betrug ca. 6,5% des Gewichtes des in Arbeit genommenen Terpentins. Dieselbe war ebenfalls amorpher Natur und durch Bleiacetat nicht weiter trennbar. In reinem Zustand stellte sie ein weisses, lockeres, amorphes Pulver ohne Geruch und Geschmack dar. Die Lös-

lichkeit war dieselbe wie die des Terpentins. Eine alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion und lenkte die Polarisationsebene nicht ab. Die Säure schmolz bei 118—119°. Methoxylgruppen konnten nach dem Zeisel'schen Verfahren nicht nachgewiesen werden.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermassen:

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, violett, blau, stumpfrot, olivgrün, braungrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz, Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion: rotviolett, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit war rosarot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach zwei Stunden war die Flüssigkeit schmutzig-gelbrot, die Fluorescenz blieb.

Die Elementaranalyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

0,1736 Substanz:	0,4832 CO_2	und	0,1574 H_2O
0,1626 „	0,4514 „	„	0,1462 „
0,2032 „	0,5642 „	„	0,1832 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	75,91	75,71	75,71	75,77 %
H:	10,07	9,99	10,01	10,02 „

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{22}O_2$:

C: 75,67 H: 10,00.

In Betracht kommen noch alle bei der Picea-Pimarinsäure aufgestellten Formeln, doch stimmt $C_{14}H_{22}O_2$ am besten auf die Analysenzahlen. Die Säure wurde Pimarinsäure genannt. Sie ist homolog der Picea-Pimarinsäure aus Jura-Terpentin (s. d.). Von der Pimarin-Säure wurden Säure- und Verseifungszahl bestimmt und aus der direkten Titration das Kaliumsalz berechnet.

Direkt titriert:

1 g brauchte 8,998 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 251,94.

24 Stunden kalt verseift:

1 g brauchte 9,124 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 255,47.

1 Stunde heiss verseift:

1 g brauchte 9,117 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 255,27.

Es wird also beim sog. Verseifen kein weiteres Alkali in bemerkenswerter Menge gebunden.

8,998 ccm $\frac{n}{2}$ KOH enthalten 0,1754 K. 100 g Säure brauchen demnach 17,54 K. Berechnet brauchen 100 Teile $C_{14}H_{22}O_2$ 17,56 K zur Bildung von $C_{14}H_{21}KO_2$. Die Pimarinsäure ist also einbasisch.

Ausschüttelung mit 1%iger Natriumkarbonatlösung.

Nach 23 Ausschüttelungen war alle Säure durch Soda entfernt. Mit 1‰iger und 1%iger Kalihydratlösung konnte keine weitere Säure erhalten werden. Die Ausbeute an Rohsäure betrug 51—52%. Durch nochmaliges Auflösen der ersten gefärbten Ausschüttelungen in Aether und Ausschütteln mit Sodalösung wurde eine Spur eines hellbraunen Farbstoffes isoliert. Die Rohsäure zeigte dieselbe Löslichkeit wie Pimarinsäure. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer und war ebenfalls optisch inaktiv.

Titration:

Säurezahl direkt:

1 g	Rohsäure	braucht	6,127	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 171,55
1 „	„	„	6,158	„ „ „	= 172,42
1 „	„	„	6,126	„ „ „	= 170,52.

Säurezahl indirekt:

1 g	Rohsäure	braucht	6,132	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 171,69
1 „	„	„	6,141	„ „ „	= 171,94
1 „	„	„	6,134	„ „ „	= 171,75.

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Stunden:	1 g	braucht	6,221	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 174,18
„ 48 „	1 „	„	6,202	„ „ „	= 173,65
„ 72 „	1 „	„	6,215	„ „ „	= 174,02
„ 8 Tagen:	1 „	„	6,227	„ „ „	= 174,35.

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Stunde:	1 g	braucht	6,160	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 172,48
„ 2 „	1 „	„	6,203	„ „ „	= 173,68
„ 4 „	1 „	„	6,155	„ „ „	= 172,34
„ 8 „	1 „	„	6,144	„ „ „	= 172,03.

Es wird also auch hier keine Verseifungszahl erhalten. Säure- und Verseifungszahl stimmen mit einander überein.

Die Cholesterinreaktionen traten folgendermafsen ein:

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, violett, blau, stumpfrot, olivgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb mit Fluorescenz, Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion: violettrot, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit wird rosarot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit schmutzig-gelbrot, die Fluorescenz bleibt.

Pimarsäure.

Nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösung der Rohsäure in Methylalkohol wurde neben amorphen Abscheidungen eine verhältnismässig grosse Ausbeute an Pimarsäure erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde dieselbe gereinigt. Die alkoholischen Lösungen setzten stets rundliche, warzenförmige krystallinische Gebilde ab, welche sich unter günstigen Bedingungen zu derben, blumenkohlartigen Gebilden vereinigten. Bei stärkerer Konzentration bildeten sich harte Krusten, an welchen man noch deutlich die Krystallform der Pimarsäure erkennen konnte. Mit den triklinen Krystallen der Abietinsäure waren die erhaltenen Produkte auch äusserlich nicht zu verwechseln. Die Trennung der Pimarsäure in drei Säuren, wie sie von Vesterberg beschrieben wird, glückte nicht. Die so erhaltene reine Pimarsäure fing bei 138^0 an zu sintern und schmolz völlig bei 144—146^0. Der Schmelzpunkt blieb auch nach vielmaligem Umkrystallisieren derselbe.

Die reine Pimarsäure löste sich in den schon häufig erwähnten Lösungsmitteln vollständig und ohne Färbung auf. Die alkoholische Lösung war schwach sauer, eine 5%ige lenkte das polarisierte Licht nicht ab.

Methoxylgehalt war nicht nachweisbar.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,1456 Substanz ergab:	0,4238 CO_2	und	0,1312 H_2O
0,2576 „ „	0,7510 „	„	0,2300 „
0,1928 „ „	0,5614 „	„	0,1726 „

Somit ergiebt sich in Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C:	79,38	79,51	79,41	79,43%
H:	10,01	9,92	9,94	9,95 „

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$:
C: 79,47 H: 9,94.

Es entspricht also der Pimarsäure, wie aus den Analysen hervorgeht, die alte, schon von Laurent und Duvernoy aufgestellte und von Vesterberg bestätigte Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Zur Kontrolle wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, welche die Formel bestätigten. Als Lösungsmittel wurden auch hier Aceton (konst. Erh. 16,94^0) benutzt:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel
286	304	295	290	281	291.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$:
302.

Die Pimarsäure giebt keine sog. Verseifungszahl und auch dadurch unterscheidet sie sich von der Abietinsäure.

Säurezahl direkt:

1 g Pimarsäure braucht 6,631 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 185,66.

24 Stunden kalt verseift:

1 g Pimarsäure braucht 6,642 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 185,97.

1 Stunde heiss verseift:

1 g Pimarsäure braucht 6,639 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 185,89.

Salze der Pimarsäure.

Dieselben wurden auf dieselbe Weise dargestellt, wie die der Picea-Pimarsäure. Die Resultate waren folgende:

	Gefunden:	Berechnet für das neutrale Salz:
Kaliumsalz:	10,89 % K	11,47 % K
Calciumsalz:	6,24 „ Ca	6,23 „ Ca
Bleisalz:	25,87 „ Pb	25,46 „ Pb
Silbersalz:	26,37 „ Ag	26,40 „ Ag

Aus der direkten Titration ergeben sich folgende Zahlen:

1 g brauchte 6,631 ccm$\frac{n}{2}$ KOH = 0,1293 K. 100 g = 12,93 K.

Berechnet brauchen 100 g $C_{20}H_{30}O_2$ zur Bildung von $C_{20}H_{29}KO_2$ 12,91 K. Die Säure ist also einbasisch.

Die Cholesterinreaktionen verliefen bei Pimarsäure folgendermafsen:

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, violett, blau, stumpfrot, olivgrün, gelbbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelbbraun, später rotbraun, Fluorescenz, Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion: rotviolett, bläulich.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit wird rosarot mit grünlich-gelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach zweistündigem Stehen ist die Flüssigkeit schmutzig gelbgrün, die Fluorescenz bleibt sichtbar.

Da die nach obigem Verfahren, durch Ausschütteln mit Alkalien, hergestellte Pimarsäure sich als optisch inaktiv erwies, wurde selbstbereitetes Bordeaux-Kolophonium nach der alten Methode, (Digerieren desselben mit verdünntem Alkohol und Lösen des Rückstandes in

starkem Alkohol), verarbeitet. Aus diesen Lösungen wurden sehr bald Krystalle von dem charakteristischen Aussehn der Pimarsäure erhalten. Nach öfterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant. Die Säure schmolz völlig bei 144—145°, bei 138° fing sie an zu sintern.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1942 Substanz: 0,5654 CO_2 und 0,1738 H_2O
0,1756 „ 0,5118 „ „ 0,1578 „

In Prozenten:

	I.	II.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:
C:	79,40	79,48	79,44	79,47 %
H:	9,94	9,98	9,96	9,95 „

Die Cholesterinreaktionen verliefen genau so, wie bei der nach unserer Methode dargestellten Pimarsäure. Eine 5% alkoholische Lösung dieser Pimarsäure wurde auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Es wurden fünf Bestimmungen ausgeführt und ergab sich $[\alpha]_D$ = —4,66° bis —5,33°.

Hierdurch ist erwiesen, dass die optische Inaktivität der nach unserem Verfahren hergestellten Säure auf die Darstellungsweise zurückzuführen ist.

Da die Pimarsäure, wie Vesterberg nachgewiesen hat, ein Gemenge einer rechtsdrehenden und einer stark linksdrehenden, neben einer dritten nicht näher untersuchten Säure ist, so ist das verschiedene Drehungsvermögen der Pimarsäure wohl darauf zurückzuführen, dass diese Bestandteile in wechselnden Mengen vorhanden sind.

Pimarsäure aus angeblich amerikanischem Kolophonium.

Aus amerikanischem Kolophonium sollte nach der alten Methode, durch Digerieren mit verdünntem Alkohol, Lösen des Rückstandes in Methylalkohol, Abietinsäure hergestellt werden, um dieselbe mit der Pimarsäure zu vergleichen. Wir verwendeten ein Kolophonium, das nach Aussage der Lieferanten amerikanisches Kolophonium war. Die sich ausscheidenden Krystalle zeigten jedoch nie die Form der Abietinsäure, sondern stets die deutlich ausgeprägte Krystallform der Pimarsäure. Dieselben fingen, umkrystallisiert bis sie rein weiss und von konstantem Schmelzpunkt waren, bei 138° an zu sintern und waren bei 144—145° geschmolzen. Es stimmt also der Schmelzpunkt völlig mit dem der Pimarsäure aus Bordeaux-Terpentin überein, während Abietinsäure nach Mach bei 153—154° schmilzt.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2552 Substanz:	0,7436 CO_2	und	0,2338 H_2O
0,2078 „	0,6050 „	„	0,1868 „
0,1956 „	0,5692 „	„	0,1752 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C:	79,46	79,40	79,50	79,45 %
H:	10,13	9,98	9,94	10,01 „

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$:

C: 79,47 H: 9,95.

(Mach[1]) giebt der Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium die Formel $C_{19}H_{28}O_2$. Berechnet C: 79,16 H: 9,72.)

Eine Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl ergab Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen.

Säurezahl direkt:

1 g verbrauchte 6,825 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 191,10.

24 Stunden kalt verseift:

1 g verbrauchte 6,886 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 193,80.

1 Stunde heiss verseift:

1 g verbrauchte 6,877 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 192,55.

Hieraus ergiebt sich, dass 100 Teile Säure bei der direkten Titration 13,30 Teile K brauchen. 100 Teile $C_{20}H_{30}O_2$ brauchen zur Bildung von $C_{20}H_{29}KO_2$ 12,91 Teile K.

Die Cholesterinreaktionen stimmten mit denen bei Pimarsäure angegebenen überein.

Die so erhaltene Pimarsäure drehte nach rechts: $[\alpha]_D = +19{,}66^0$. Zwei andere Sorten amerikanischen Kolophoniums lieferten nur Abietinsäure.

Bis jetzt wurde als erwiesen betrachtet, dass die beiden Hauptprodukte, das amerikanische Kolophonium und der französische Galipot, zwei verschiedene Säuren enthalten, das Kolophonium die Abietinsäure, der Galipot die Pimarsäure. Es scheint jedoch die Sache keineswegs so einfach zu liegen, wie auch das von uns untersuchte Kolophonium beweist, dass in den amerikanischen Kolophonsorten nur Abietinsäure und im französischen Galipot nur Pimarsäure enthalten ist.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. XV. (1894), S. 640.

Schon Valente[1]) bekam aus einem amerikanischen Kolophonium eine ihren Eigenschaften nach unreine Dextropimarsäure und Rimbach[2]) erhielt gleichfalls aus amerikanischem Kolophonium, neben Abietinsäure, reichliche Mengen rechtsdrehender Dextropimarsäure von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, während er aus einem Harz von französischer Provenienz Abietinsäure erhielt. Mach[3]) konnte aus amerikanischem Kolophonium nicht immer Abietinsäure isolieren; einige Sorten lieferten ihm überhaupt keine krystallisierenden Produkte. Aus französischem Galipot konnte derselbe keine Pimarsäure, sondern nur Abietinsäure erhalten, bei manchen Sorten erhielt er hier ebenfalls keine krystallisierenden Bestandteile.

Ducommun bekam aus dem Harz von Picea vulgaris kleine Mengen Abietinsäure, während wir Pimarsäure isolierten. Aus Pinus silvestris konnte Ducommun Pimar- und Abietinsäure isolieren. Er erhielt nämlich aus dem Kolophonium des Stammes von Pin. silv. Pimarsäure, aus dem der Wurzel Abietinsäure.

Aus diesen Ergebnissen sieht man, wie wichtig es ist, den von dem einen von uns vorgeschlagenen Weg bei der Untersuchung der Koniferenharze: „nur die Harzprodukte ganz bestimmter Arten und keine Handelsprodukte der Untersuchung zu Grunde zu legen, sowie auch eine strenge Trennung der Koniferenharzprodukte nach ihrer Genese und ihrer nachträglichen Behandlung zu treffen“[4]), einzuhalten. Nur nach dieser Methode ist es möglich auf dem mühsamen Wege der Harzuntersuchung vorwärts zu kommen.

Wir werden daher nunmehr die Harzprodukte der einzelnen amerikanischen Harzbäume einer gesonderten Untersuchung unterziehen. Denn da unter dem Namen Kolophonium zahlreiche, nicht immer aus amerikanischem Harzbalsam dargestellte Produkte im Handel sind, (z. B. Kolophonium aus Frankreich, Kolophonium aus Oesterreich) ist eine Verwechslung leicht möglich. Es ist daher garnicht ausgemacht, dass das uns als „amerikanisches“ Kolophon gelieferte Produkt wirklich reines amerikanisches Kolophon war. War österreichisches oder französisches beigemengt, so wäre das Auftreten von Pimarsäure ohne weiteres erklärt.

Eine vorläufige Untersuchung des Harzes von Pinus palustris, das uns Prof. Trimble s. Z. aus Amerika sandte, zeigte, dass dieses nur Abietinsäure liefert. (Forts. folgt.)

[1]) Atti di reale Accad. dei lincei 1884, I., S. 13.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 81.
[3]) Monatsh. f. Chem. XV. (1894), S. 627—642.
[4]) Tschirch, die Harze und die Harzbehälter.

α- und β-Pimarolsäure.

Aus den Krystallisationslaugen der Pimarsäure, welche keine Krystalle mehr abschieden, wurde durch Trennung mit Bleiacetatlösung α- und β-Pimarolsäure erhalten. α-Pimarolsäure bildete ein in Alkohol unlösliches Bleisalz, β-Pimarolsäure ein lösliches Bleisalz. Beide Säuren waren amorph und zeigten dieselbe Löslichkeit wie Pimarsäure. Eine alkoholische Lösung reagierte schwach sauer und lenkte die Polarisationsebene nicht ab.

α-Pimarolsäure fing bei 89° an zu sintern und war bei 90—91° geschmolzen.

β-Pimarolsäure sinterte bei 86° zusammen und schmolz bei 89 bis 90° völlig.

Die Cholesterinreaktionen zeigten bei beiden dasselbe:

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, violett, blau, stumpfrot, braungrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb, mit Fluorescenz, Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion: rotviolett, bläulich.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Bei beiden war die Flüssigkeit rosarot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach zweistündigem Stehen wird die Flüssigkeit schmutzig gelbbraun, die Fluorescenz bleibt sichtbar.

Die Elementaranalyse der über konz. H_2SO_4 getrockneten Säuren ergab folgende Zahlen:

α-Pimarolsäure:

0,1678	Substanz gab:	0,4848 CO_2	und	0,1442 H_2O
0,1984	„ „	0,5728 „	„	0,1740 „
0,1696	„ „	0,4894 „	„	0,1476 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C:	78,79	78,73	78,69	78,73 %
H:	9,54	9,74	9,67	9,65 „

β-Pimarolsäure:

0,2054	Substanz gab:	0,5944 CO_2	und	0,1760 H_2O
0,2198	„ „	0,6344 „	„	0,1880 „
0,1996	„ „	0,5768 „	„	0,1734 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C:	78,92	78,71	78,81	78,81 %
H:	9,57	9,50	9,65	9,57 „

α-Pimarolsäure im Mittel gefunden:	β-Pimarolsäure im Mittel gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{26}O_2$:
C: 78,73	78,81	78,83%
H: 9,65	9,57	9,49 „

Auf Grund der Elementaranalysen und ihres sonstigen Verhaltens kann man annehmen, dass beide Säuren isomer sind und ihnen die Formel $C_{18}H_{26}O_2$ zukommt. Sie sind also Homologe der Abietinsäure und Pimarsäure.

Folgende Formeln wurden noch in Betracht gezogen:

$C_{18}H_{28}O_2$:	$C_{19}H_{28}O_2$:	$C_{19}H_{30}O_2$:
C: 78,26 H: 10,15.	C: 79,16 H: 9,73.	C: 78,62 H: 10,34.

Titration.

Direkt titriert:

1 g α-Pimarolsäure brauchte: 6,997 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 195,91
1 „ β- „ „ 7,016 „ „ „ = 196,44.

24 Stunden kalt verseift:

1 g α-Pimarolsäure brauchte: 7,124 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 199,47
1 „ β- „ „ 7,119 „ „ „ = 199,33.

1 Stunde heiss verseift:

1 g α-Pimarolsäure brauchte: 6,976 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 195,32
1 „ β- „ „ 7,102 „ „ „ = 198,85.

Aus den Titrationsergebnissen ersieht man, dass bei der sog. „Verseifung“ kein weiteres Kali gebunden wird.

Salze wurden nicht dargestellt, sondern an der Hand der direkten Titration das Kaliumsalz berechnet.

1 g α-Pimarolsäure hatte 6,997 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1364 K verbraucht. 100 g = 13,64 K.

1 g β-Pimarolsäure brauchte 7,016 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1368 K. 100 g = 13,68 K.

100 Teile $C_{18}H_{26}O_2$ würden zur Bildung von $C_{18}H_{25}KO_2$ 14,23 Teile K brauchen. Beide Säuren sind also einbasisch.

Bordoresen.

Nachdem von der durch Alkali erschöpften ätherischen Lösung der Aether abdestilliert war, blieb das Resen und das äth. Oel zurück. Durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von KOH war das Oel nur sehr schwer vom Resen zu trennen. Neben einem leichtflüchtigen Oel war noch ein schwer flüchtiges vorhanden. Das Resen, welches

in sämtlichen Lösungsmitteln sich völlig löste, war weich und auf keine Weise fest zu bekommen. Es wurde z. B. versucht, durch Erwärmen auf dem Dampfbad, durch Trocknen im Trockenschrank, durch mehrfaches Fällen mit angesäuertem Wasser dasselbe hart zu bekommen. Ebenso blieb eine Probe, welche 10 Monate im Exsiccator gestanden hatte, weich.

Auf eine Elementaranalyse musste aus diesen Gründen verzichtet werden. Gegen Alkali war das Resen resistent.

Das Bordoresen ist von hellbrauner Farbe mit starker gelbgrüner Fluorescenz, völlig durchsichtig, ohne Geruch und Geschmack. Seine Konsistenz ist zähflüssig. Die Ausbeute betrug 5—6 %.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermafsen:

1. Liebermann'sche Reaktion: rötlich, rotbraun, braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform hellgelb, Schwefelsäure goldgelb mit Fluorescenz, Tropfenfärbung: undeutlich bräunlich.

3. Mach'sche Reaktion: rötlich, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit bleibt farblos, es tritt auch keine Fluorescenz ein.

Verhalten der Harzbestandteile zu Chloralhydratlösung.

Die Lösungsfähigkeit des Chlorals für Harze wurde zuerst von Flückiger[1]) studiert, von Hirschsohn wurde eine auf besondere Weise bereitete Lösung als Harzreagenz benutzt, auch von Schär und Mauch[2]) ist es für Harzuntersuchungen herangezogen worden. Die letzteren fanden, dass die Koniferenharze sich in 5 Teilen wässeriger 80%iger Chloralhydratlösung in 2—3 Std. klar lösten, während bei den Dipterocarpeenharzen die Harzstückchen stark aufquollen, weisslich trübe und undurchsichtig wurden.

Da es von Interesse war, die Einwirkung der Chloralhydratlösung auf die von uns isolierten Bestandteile der Koniferenharze zu studieren, so wurden ebenfalls Versuche mit Chloral angestellt. Es stellte sich heraus, dass die Harzsäuren der Koniferen in 80%iger Chloralhydratlösung in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich waren, während die Resene der Koniferenharze, mit Ausnahme des Laricoresens, völlig unlöslich waren. Es wurden dann noch einige andere Körper zum Vergleich herangezogen. Ueber die erhaltenen Resultate giebt folgende Tabelle Aufschluss.

---

1) Arch. d. Pharm. 1871.

2) Mauch, Dissertation, Strassburg 1898.

Name	Verhalten gegen 80 % Chloralhydratlösung	
Canadolsäure	in der Kälte schwer, in der Wärme sehr leicht löslich	Lösung farblos
Canadinsäure	do. do.	
α-Canadinolsäure	do. do.	
β-Canadinolsäure	do. do.	
Picea-Pimarsäure	do. do.	
Picea-Pimarinsäure	do. do.	
α-Picea-Pimarolsäure	do. do.	
β-Picea-Pimarolsäure	do. do.	
Pimarsäure	do. do.	
Pimarinsäure	do. do.	
α-Pimarolsäure	do. do.	
β-Pimarolsäure	do. do.	
Laricinolsäure	do. do.	
α-Larinolsäure	do. do.	
β-Larinolsäure	do. do.	
Abietolsäure	do. do.	
Abieninsäure	do. do.	
α-Abietinolsäure	do. do.	
β-Abietinolsäure	do. do.	
Canadoresen	völlig unlöslich, auch in der Wärme	
Juroresen	do.	
Bordoresen	do.	
Laricoresen	löst sich beim Erwärmen klar mit gelber Farbe	
Abietoresen	völlig unlöslich, auch in der Wärme	
Dracoresen	löst sich in der Wärme sehr leicht, Lösung hellgelb	
Myroxoresen	do. Lsg. dunkelrotbraun	
Myroxocarpin	in der Kälte sofort mit hellgelber Farbe löslich	
Myroxin	völlig unlöslich, auch in der Wärme	
α-Panaxresen	beim Erwärmen mit gelber Farbe löslich	
β-Panaxresen	beim Erwärmen mit rotgelber Farbe löslich	
Olibanoresen	mit hellgelber Farbe in der Kälte löslich	
α-Dammaroresen	sofort in der Kälte löslich, Lösung farblos	
β-Dammaroresen	unlöslich, auch beim Erwärmen	
α-Copaloresen	sofort mit gelber Farbe löslich	
β-Copaloresen	do.	
α-Alban	unlöslich, sowohl in der Kälte wie in der Wärme.	

Man kann also die Resene nach ihrem Verhalten zu Chloralhydratlösung in zwei Klassen teilen. In die erste würden die Resene zu setzen sein, die sowohl in der Kälte wie in der Wärme in Chloral unlöslich sind, dahin gehören: Canadoresen, Juroresen, Bordoresen, Abietoresen, Myroxin, β-Dammaroresen, α-Alban.

Alle übrigen sind entweder schon in der Kälte oder doch beim Erwärmen in Chloral löslich.

Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel lässt sich schwer völlig vom Resen trennen. Die Hauptmenge desselben ist leicht flüchtig und beträgt 25—26%. Der kleinere Teil ist äusserst schwer flüchtig, verharzt sofort in der Vorlage und nimmt zähe Konsistenz an. Diese Anteile kann man auf 3—4% schätzen. Das frisch destillierte Oel ist getrocknet eine farblose wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem charakteristischen Terpentinölgeruch. Das spez. Gewicht betrug bei 15° C. 0,865. Der Siedepunkt lag zwischen 150—175°. Sein Geschmack war kräftig, ein wenig brennend. In allen Verhältnissen war das Oel mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. In frischem Zustand neutral, färbt es sich an der Luft gelblich und nimmt schwach saure Reaktion an. Bei längerem Stehen verharzt es und lässt dann eine verhältnismässig geringe Menge einer harzigen Masse von zäher Konsistenz und gelblicher Farbe zurück.

Die Verharzung des Terpentinöls.

Schon öfters haben die Chemiker, welche sich mit den Harzen beschäftigt haben, die Frage zu beantworten gesucht, ob das Harz infolge Oxydation des ätherischen Oeles durch Luftzutritt entsteht, oder ob es das Ergebnis physiologischer Umbildungen und Vorgänge im Pflanzenorganismus ist, ohne jedoch zu einem positiven Resultat zu kommen.

In der Hauptsache beteiligten sich an der Lösung dieser Frage Rose[1]), Wöhler und Gottschalk[2]), Cailliot[3]), Schwanert[4]), Maly[5]), ebenso Schreder[6]), Hlasiwetz[7]) und Franchimont[8]). Auch Dietrich[9]) beschäftigte sich nebenbei mit der Darstellung von Harzsäuren aus Terpentinöl. Keinem dieser Forscher ist es jedoch geglückt durch Oxydation des ätherischen Oeles zu den eigentlichen Harzsäuren zu gelangen. Umgekehrt ist es jedoch u. a. Liebermann[10]),

---

1) Poggendorff's Ann. 33 (1834), S. 33; 46, S. 322; 48, S. 61; 49, S. 219; 53, S. 365.

2) Liebig's Ann. 47 (1843), S. 237.

3) Ann. chim. phys. 21, p. 27; Liebig's Ann. 64 (1848), S. 376.

4) Liebig's Ann. 128 (1863), S. 77.

5) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864, S. 94 und 249.

6) Liebig's Ann. 172 (1874), S. 93.

7) Liebig's Ann. 143 (1867), S. 290.

8) Arch. neerl. sc. ex. et nat. VI. (1871), S. 426.

9) Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Thèse, Berne 1883.

10) Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), S. 1884.

Haller[1]) und Vesterberg[2]) gelungen, aus Koniferenharzsäuren durch Behandeln mit HJ und rotem Phosphor zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen, die zu den Terpenen gehören.

Die Terpene, besonders die Polyterpene sind daher mit den Terpenharzen in irgend einer Weise chemisch verknüpft.

Bezüglich der Entstehung neigt der eine von uns[3]) der Ansicht zu, dass das Harz der Resinolsäureharze, besonders die Resinolsäuren, nicht aus dem ätherischen Oele hervorgehen, wohl aber beide Abkömmlinge einer gemeinsamen Muttersubstanz sind.

Auch wir beschäftigten uns mit der Frage der Oxydation des ätherischen Oeles und der daraus entstehenden Produkte. 500 g Ol. tereb. gall. wurden in einer flachen Schale der Oxydation durch die Luft ausgesetzt. Nach 6 Monaten war eine völlige Verharzung eingetreten. Der zähe und gelbe Rückstand reagierte schwach sauer. In Aether gelöst, mit 1% Sodalösung ausgeschüttelt, wurde beim Eintragen in angesäuertes Wasser eine geringe, schwach gelb gefärbte Abscheidung erhalten, welche getrocknet nicht ganz 0,5 g betrug. Durch weiteres Ausschütteln, auch mit Ammoniumkarbonat- und Kalihydratlösung, wurde keine weitere Ausbeute erhalten. Dieser Körper krystallisierte nicht. Eine alkoholische Lösung desselben reagierte schwach sauer. Der gereinigte Körper schmolz bei 84—86°.

Nach Abziehen des Aethers von der mit Alkali erschöpften ätherischen Lösung, blieb ein weicher, gelbgefärbter Rückstand. Derselbe unter KOH-Zusatz der Wasserdampfdestillation unterworfen, gab noch Spuren ätherischen Oeles, welche jedoch in der Vorlage sofort verharzten, ab. Der zurückbleibende Körper war resistent gegen Kali, nicht krystallisationsfähig und in allen üblichen Lösungsmitteln löslich; er blieb trotz monatelangem Destillieren mit Wasserdampf weich. Dieser resenartige Körper schliesst sich in seinem ganzen Verhalten dem Bordoresen eng an.

Nur durch monatelanges Stehen im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 war es möglich, denselben fest und zerreiblich zu erhalten. Er stellte dann ein braunes Pulver dar. Alle Reinigungsversuche waren vergeblich. Um wenigstens einige Anhaltspunkte zu haben, wurde der Schmelzpunkt bestimmt und einige Elementaranalysen ausgeführt.

Der Körper schmolz ungenau zwischen 120—130°.

Ebenda 18 (1885), S. 2165.

Ebenda 19 (1886), S. 2167.

[3]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, S. 327 und Verhandlungen des internationalen pharmazeut. Kongresses in Paris, August 1900.

Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

0,2104	Substanz:	0,6382 CO_2	und	0,2176 H_2O
0,1778	„	0,5410 „	„	0,1874 „
0,1888	„	0,5732 „	„	0,1964 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C:	82,72	82,98	82,80	82,82 %
H:	11,54	11,71	11,55	11,60 „

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{34}O$:
C: 82,75 H: 11,78.

Der Körper ist also dem Juroresen homolog.

Auf diese Elementaranalysen ist jedoch kein allzugrosses Gewicht zu legen, da es nicht möglich war, den Körper ganz farblos zu erhalten. Immerhin hat sich doch im Laufe der Untersuchung soviel herausgestellt, dass bei der Oxydation des Terpentinöles an der Luft hauptsächlich ein resenartiger Körper entsteht, und nur sehr wenig einer Resinolsäure. Es dürfte daher die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass die Resene der Terpenharze (die Terporesene) in engeren Beziehungen zu den Terpenen, besonders den Polyterpenen stehen, als die Resinolsäuren. Ob die in den Resinolsäureharzen (Terpenharzen) gefundenen Resene stets einer nachträglichen „Verharzung“ des ätherischen Oeles ausserhalb der Pflanze ihre Entstehung verdanken, erscheint nicht sehr wahrscheinlich. Man könnte ebensogut auch an eine Entstehung der Resene aus den Terpenen in den Harzbehältern denken.

Wegen zu geringer Ausbeute war es nicht möglich, weitere Untersuchungen mit dem Resen vorzunehmen.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Nach den Resultaten vorliegender Arbeit ist die Zusammensetzung des Bordeaux-Terpentins folgende:

a) Freie Harzsäuren.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonatlösung erhält man die Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$. Dieselbe ist amorph.

Durch Natriumkarbonatausschüttelungen erhält man:

1. Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$, krystallisiert gut.

2. α- und β-Pimarolsäure. Beide sind amorph und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihres Bleisalzes trennen. Sie sind beide sehr nahe mit einander verwandt und besitzen die Formel $C_{18}H_{26}O_2$.

In vieler Beziehung stimmen sie mit der Pimarsäure überein. Sie sind Homologe derselben und der Abietinsäure.

b) Resen. Dasselbe verhält sich gegen Kali völlig indifferent. Es ist jedoch infolge des hartnäckig anhängenden Oeles nicht rein und fest zu bekommen.

c) Aetherisches Oel. Der Hauptanteil ist leicht flüchtig, der kleinere Teil schwer flüchtig und schwer vollständig vom eigentlichen Harzkörper zu trennen. Der letztere Teil des Oeles verharzt sehr leicht.

d) Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen.

Die Pimarsäure giebt, ebensowenig wie die amorphen Säuren, eine Verseifungszahl.

Die isolierten Säuren verhalten sich gegen Basen wie einbasische Säuren.

In 100 Teilen Bordeaux-Terpentin sind enthalten:

			%
Soda-lösl. Bestandteile ca. 64 %	An Ammonkarbonat: Pimarinsäure	$C_{14}H_{22}O_2$	6—7
	„ Natriumkarbonat: Pimarsäure	$C_{20}H_{30}O_2$ . . .	8—10
	α- und β-Pimarolsäure	$C_{18}H_{26}O_2$.	48—50
Soda-unlösl. Bestandteile ca. 34 %	Aetherisches Oel: leicht flüchtig 25—26 %, schwer flüchtig 3— 4 %		28—29
	Resen		5—6
ca. 2 %	Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen		1—2

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Ueber Filixgerbsäure.

Von Dr. R. Reich aus Herrnhut.

(Eingegangen den 24. IX. 1900.)

Der Gerbstoff des Filixrhizoms ist zum ersten Male von Luck[1]) (1845) dargestellt und als „Tannaspidsäure" beschrieben worden. Der weingeistige Auszug des Rhizoms wurde mit Wasser gekocht; aus der kochend filtrierten Flüssigkeit schied sich Tannaspidsäure als amorphes gelbbraunes Pulver ab, welches Luck zum Zwecke der Reinigung in alkoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelte und aus dem Filtrat durch Wasser wieder ausfällte. Bei der Elementaranalyse fand er im Mittel 59,38 % C, 5,16 % H und 1,32 % N und berechnete hieraus die Formel $C_{105}H_{108}N_2O_{45}$.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **54,** 119.

In einer zweiten Publikation (1851) hat Luck[1]) die obigen Angaben über Darstellung und Zusammensetzung der Tannaspidsäure wesentlich abgeändert. Den früher beobachteten Stickstoffgehalt der Substanz glaubte er auf Verunreinigung des Körpers mit Basen (Ammoniak) zurückführen zu müssen; zur Beseitigung derselben digerierte er den aus dem weingeistigen Auszuge des Rhizoms durch Fällung mit salzsäurehaltigem Wasser und Glaubersalz erhaltenen, mit Glaubersalzlösung gewaschenen und dann abgepressten Niederschlag ca. eine halbe Stunde lang bei 60—80° mit Wasser und etwas Salzsäure, wusch hierauf mit Wasser und extrahierte nach dem Trocknen so lange mit Aether, bis dieser nichts mehr aufnahm. Der in Aether unlösliche Rückstand wurde in Alkohol gelöst, die vollkommen klare Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet. So dargestellt, bildet Tannaspidsäure ein amorphes braunes Pulver von schwach adstringierendem Geschmack, leicht löslich in Weingeist und starker Essigsäure, unlöslich in Wasser, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Alkalilaugen nehmen sie leicht auf. Säuren erzeugen in der dunkelbraunen alkalischen Lösung braune Niederschläge, welche jedoch nicht mehr alle Eigenschaften der angewandten Substanz besitzen, wenn die Lauge konzentriert war. Mit Ferrichlorid giebt die weingeistige Tannaspidsäurelösung eine grüne Färbung.

Luck teilt fünf Elementaranalysen der nach dem modifizierten Verfahren gewonnenen und als stickstofffrei angenommenen Tannaspidsäure mit. Die Kohlenstoffwerte schwanken zwischen 59,63—60,90 %, der Wasserstoffgehalt zwischen 5,51—5,77 %; es wird hiernach die neue Formel $C_{26}H_{28}O_{11}$ berechnet. Auf einige weitere Angaben Luck's gedenke ich unten zurückzukommen.

In der Folge hat sich nur noch Malin[2]) (1867) unter Leitung von Hlasiwetz mit dem Filixgerbstoff beschäftigt, dem er dem Namen „Filixgerbsäure" gab. Die Malin'sche Arbeit fällt in die Zeit, in welcher im Laboratorium von Hlasiwetz eine ganze Reihe verschiedener natürlicher Gerbsäuren untersucht wurden. Das Hauptgewicht fiel bei diesen Untersuchungen auf den Nachweis der glukosidischen Natur gewisser Gerbsäuren, welchen Malin auch für die Filixgerbsäure zu führen im stande war. Er isolierte die letztere durch fraktionierte Fällung des wässerigen Dekoktes des Rhizoms mit Bleiacetat, Zerlegung der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff und bezeichnet sie als ein braunes hygroskopisches Pulver, das mit Wasser eine etwas trübe Lösung giebt, von starkem Weingeist wenig, von verdünntem aber reichlich aufgenommen wird; die weingeistige Lösung giebt mit Ferrichlorid eine grüne, auf Sodazusatz in Violettrot übergehende Färbung; alkalische Kupferlösung wird reduziert, Leimlösung gefällt. Auf Stickstoff scheint Malin den Gerbstoff nicht geprüft zu haben, Elementaranalysen desselben werden nicht mitgeteilt. Durch verdünnte Säuren konnte Malin die Filixgerbsäure in Zucker und Filixrot zerlegen. Ersterer wurde durch die Analyse identifiziert, für letzteres, ein amorphes rotbraunes Pulver,

---

1) Jahrb. f. prakt. Pharm. **22**, 159.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 276.

wird auf Grund einer Analyse die Formel $C_{26}H_{18}O_{12}$ aufgestellt. Bei der Behandlung dieses Filixrot mit schmelzendem Kali konnte Malin Protokatechusäure und Phloroglucin auffinden. Angaben über die Mengen, in welchen hierbei diese Zersetzungsprodukte auftraten, fehlen; es heisst wörtlich: „Trennung und Reinigung dieser beiden Körper wurde in der oft beschriebenen Weise ausgeführt. Das vollkommene Zutreffen aller charakteristischen Reaktionen überhob mich der analytischen Bestimmungen".

Wenn wir auch der Untersuchung Malin's Aufschlüsse über die Spaltungsprodukte der Filixgerbsäure verdanken, so sind doch seine Angaben über den Gerbstoff selbst allzu fragmentarisch und zur besseren Charakterisierung desselben unzureichend. Beim Vergleiche der Angaben von Luck und Malin über die Eigenschaften der Tannaspidsäure und Filixgerbsäure scheint es fast als ob beide Autoren zwei verschiedene Gerbsäuren beschrieben hätten. Ich folgte daher gerne dem Vorschlage des Herrn Professor R. Boehm, den Gerbstoff des Filixrhizoms von neuem darzustellen und genauer zu untersuchen.

Als Rohmaterial für die Darstellung der Filixgerbsäure diente mir Extractum Filicis maris spirituosum spissum, von welchem dem Leipziger pharmakologischen Institute eine grössere Menge von der Firma Gehe & Co. in Dresden in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt wurde; ich habe etwa 12 kg dieses Präparates verarbeitet. Die Ausbeute an Gerbsäure daraus betrug 5—6%.

Ext. filic. mar. spir. spiss. Gehe löst sich in starkem Weingeist vollständig zu einer klaren rotbraunen Flüssigkeit von sehr süssem, nachher bitter kratzendem Geschmack und eigenartig süsslichem Geruch. Eine verdünnte Lösung giebt mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine intensive dunkelgrüne Färbung, die nach Zusatz von Soda in blau, violett, schliesslich rot übergeht. Leim giebt starke Fällung. Bleizucker erzeugt einen hellgelb-braunen Niederschlag.

Ich bin schliesslich bei der Befolgung des nachstehend beschriebenen Verfahrens der Darstellung der Gerbsäure zu befriedigenden Ergebnissen gekommen.

Als Lösungsmittel für das Extrakt ist verdünnter 10% Weingeist anzuwenden und das Auflösen in der Kälte zu bewerkstelligen, da bei der Behandlung in der Wärme das Extrakt stark aufquillt und dadurch das Filtrieren unmöglich gemacht wird. Ein Kilogramm Extrakt wurde daher mit fünf Liter 10% Weingeist übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur durchgearbeitet. Nach Absetzenlassen wurde filtriert, mit 10% Bleizuckerlösung bis zur stark milchigen Trübung versetzt, wieder filtriert und nun die Gerbsäure aus dem Filtrat in fünf Fraktionen ausgefällt. Obwohl die Niederschläge der einzelnen Fraktionen fast gleich gefärbt waren und auch die aus ihnen erhaltenen Produkte sich kaum von einander unterschieden, so bot doch die fraktionierte Bleifällung den Vorteil, mit den Produkten der Fraktionen später Vergleichsanalysen anstellen zu können.

Jede Bleifällung wird zunächst auf dem Filter solange gewaschen, bis das Waschwasser farblos abfliesst, dann der Niederschlag in Zylindergläser gebracht und in viel Wasser verteilt. Nach dem Absetzen wird das Wasser abgezogen und noch zweimal durch frisches ersetzt, zuletzt der Niederschlag wieder auf ein Filter gebracht, nach dem Abtropfen mit 30% Weingeist zum dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch das vom Schwefelblei abgetrennte Filtrat schickt man einen lebhaften Strom von Kohlensäure und destilliert hierauf ein drittel des Volumens ab. Die Lösung wird jetzt auf dem Wasserbade soweit konzentriert, bis sich ein Häutchen bildet, dann erkalten gelassen und mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt. Ein Teil der Filixgerbsäure wird hierdurch als ein feines rotbraun gefärbtes Pulver zur Abscheidung gebracht, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Aus den Filtraten können durch nochmaliges Einengen bis auf eine dünne Syrupkonsistenz und erneute Fällung mit Wasser noch weitere Mengen des Gerbstoffes erhalten werden. Das Trocknen der Säure geschieht am besten auf Thontellern bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich das rotbraune Pulver in ein hellzimtbraunes verwandelt. Unreine Präparate nehmen beim Trocknen eine sehr dunkle, fast schwarze Färbung an. Nach dem Trocknen wird das Pulver zur Beseitigung der letzten Spuren von Harzen und Fetten noch wiederholt mit Aether extrahiert.

Meistens enthielten die nach der beschriebenen Methode gewonnenen Präparate noch geringe Mengen Asche. Völlig aschenfrei und zur Elementaranalyse geeignet erhielt ich sie dadurch, dass ich die Gerbsäure in möglichst wenig Alkohol löste, mit grossem Aetherüberschuss wieder ausfällte und den klebrig abgeschiedenen Niederschlag solange mit Aether schüttelte, bis er pulvrig wurde. Wiederholte ich dieses Verfahren, so war die Gerbsäure meist schon nach der zweiten Aetherfällung aschenfrei. Diese Art der Reinigung ist natürlich mit sehr grossen Materialverlusten verbunden und kam daher nur bei den für die Elementaranalyse bestimmten Präparaten zur Anwendung. Die als Endprodukt resultierende Filixgerbsäure, welche, wie ich weiterhin anzugeben haben werde, übereinstimmende Werte bei den Elementaranalysen der aus verschiedenen Bleifällungen hervorgegangenen Produkte ergab und daher als einheitlicher Körper angesehen werden durfte, bleibt an der Luft vollständig trocken, ist in kaltem Wasser fast nicht, in heissem Wasser etwas mehr löslich, und wird von verdünntem Weingeist leicht und vollkommen klar gelöst. Aether nimmt so gut wie nichts auf.

Es war wünschenswert, durch den Versuch festzustellen, dass man bei direkter Verarbeitung von Filixrhizom die gleiche Gerbsäure erhält, wie aus dem käuflichen alkoholischen Extrakt. Ich habe daher noch drei Kilogramm lufttrockenes Filixrhizom grob gepulvert, mit Aether erschöpft, und dann auf Gerbsäure verarbeitet. Nach Malin's Angabe soll das Rhizom mit Wasser ausgekocht werden; doch lehrte

der Versuch, dass schon beim Digerieren auf dem Wasserbad die Masse derart schleimig wurde, dass an ein Filtrieren nicht gedacht werden kann. Ich zog daher die Wurzel bei 30° zwei Tage lang mit zwanzig Liter Wasser aus, kolierte durch ein Tuch, klärte durch Talkum und etwas Bleiessig, filtrierte nun und behandelte die Lösung in der schon beschriebenen Weise auf Gerbsäure weiter. Die Gesamtausbeute war sehr gering und betrug 12 g. Das mit Wasser erschöpfte Rhizom gab, mit 10% Weingeist behandelt, eine goldgelbe Tinktur, aus welcher noch 70 g Gerbsäure gewonnen werden konnten. Es waren in der Droge in Summa also 82 g, gleich 2,7% Gerbsäure enthalten. Die aus dem wässerigen und alkoholischen Auszug gewonnenen Gerbsäurepräparate stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem aus dem Extrakt erhaltenen überein. Es ergiebt sich hieraus, dass in dem Rhizom nicht etwa zwei verschiedene Gerbsäuren enthalten sind, dass die geringe Ausbeute aus dem wässerigen Auszug vielmehr lediglich durch die geringe Löslichkeit der Gerbsäure in Wasser bedingt ist.

Die Prüfung der aus dem Extrakt sowohl als auch aus der Wurzel direkt erhaltenen Produkte auf Stickstoff ergab das Vorhandensein desselben, bei allen. Filixgerbsäure fällt stark Nessler's Reagenz.

Die Säure mit Natronkalk gemischt giebt im Glühröhrchen erhitzt eine starke Ammoniakreaktion, nebenbei entwickelt sich ein unangenehmer an verbranntes Horn erinnernder Geruch. Der Gehalt an Stickstoff ist nicht bedeutend, aber wie die Elementaranalyse zeigen wird, konstant.

Es lag natürlich nahe, den Stickstoffgehalt der Gerbsäure auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Luck, der ebenfalls in einem Präparate (l. c. 1845) Stickstoff fand, giebt 1851 an, dass letzterer nach dem Digerieren mit Salzsäure verschwunden sei. Ich bin in dieser Beziehung zu anderen Resultaten gelangt.

Es ist mir auf keine Weise gelungen, eine stickstofffreie Säure zu bekommen. Wird eine Lösung der Gerbsäure in den Dialysator gebracht, so kann auch in der dialysierten Flüssigkeit Stickstoff nachgewiesen werden. Eine Lösung längere Zeit für sich oder nach Zusatz von Essigsäure gekocht, bleibt vollständig klar und scheidet keine Flocken ab. Wird die Gerbsäure mit Ammoniak oder Kali- resp. Natronlauge in Lösung gebracht und durch Säure wieder gefällt, so findet sich der Stickstoff immer noch vor. Es wird ferner weiter unten gezeigt werden, dass der Stickstoffgehalt der Gerbsäure bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure nicht etwa wie Luck angiebt, verschwindet, sondern um eine Kleinigkeit zunimmt, was ja auch

ganz natürlich ist, da durch Einwirken von Säuren Zucker abgespalten wird, wodurch eine Verkleinerung des Moleküles eintritt. Das Vorhandensein des Stickstoffes in der Form von Ammoniak, welches dann an die Gerbsäure gebunden wäre, kann also nicht angenommen werden.

Eigenschaften der Filixgerbsäure.

Das Verhalten zu den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist folgendes: Es lösen:

Wasser in der Kälte sehr wenig
Wasser beim Kochen etwas mehr.
Glyzerin, Methylalkohol, Aceton } wenig, wenn wasserhaltig, leicht.
Essigsäure, Eisessig, Essigäther } wenig.
Petroläther, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform } so gut wie garnicht.

Die Lösung der Filixgerbsäure reagiert nur ganz schwach sauer; sie giebt, — besonders wenn sie sehr verdünnt ist, — mit einem Tropfen Eisenchlorid eine schöne moosgrüne Färbung, die auf Zusatz von ganz geringen Mengen Soda in violett dann rot übergeht. Leim-, Eiweiss- und Gelatinelösungen werden milchig gefällt. Mit Strychninnitrat, Chininsulfat, Pyridinchlorid entstehen schmutzigweisse Niederschläge. Silbersalze werden in ammoniakalischer Lösung erst nach längerem Kochen und Stehen reduziert und zwar unvollkommen und ohne Spiegelbildung. Fehling'sche Lösung wird ebenfalls erst nach längerem Kochen etwas reduziert, die Abscheidung des Kupferoxyduls ist nicht bedeutend.

Ammoniak und Alkalien, desgleichen kohlensaure Alkalien lösen die Filixgerbsäure leicht mit dunkelbraunroter Farbe. Eine Veränderung der Lösung tritt selbst bei tagelangem Stehen mit Kali oder Natronlauge nicht ein; leitet man in eine solche Lösung mehrere Stunden lang Luft ein, so ist ebenfalls eine Zersetzung oder Oxydation nicht wahrnehmbar.

Kalkwasser oder Barytlösung geben keine Niederschläge.

Im Verhalten gegen Alkalien, ebenso durch das geringe Reduktionsvermögen gegenüber von Silber- und Kupferlösungen, zeigt die Filixgerbsäure also eine grosse Verschiedenheit vom Tannin und

demselben verwandten Gerbsäuren z. B. Hamamelitannin. Diese geben auch mit Kalk- und Barytwasser leicht veränderliche grüne Fällungen.

Mit Bromwasser giebt Filixgerbsäure zum Unterschied von den Gallussäurederivaten einen lebhaft orangegelben Niederschlag; — jene geben bekanntlich mit Brom keine Reaktion.

Eine konzentrierte Gerbsäurelösung wird durch verdünnte Mineralsäuren gefällt, dasselbe tritt ein beim Versetzen mit Salzlösungen, namentlich solchen von Chloriden.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren findet unter Bildung eines ziegelroten schwerlöslichen Körpers eine Abspaltung von Zucker statt. Konzentrierte Schwefelsäure löst schwer und unvollständig mit dunkelroter Farbe, beim Kochen findet eine äusserst lebhafte Oxydation der Gerbsäure unter Reduktion der Schwefelsäure statt, wahrnehmbar am Auftreten reichlicher Mengen schwefliger Säure. Giesst man das Reaktionsprodukt in Wasser, so erfolgt die Abscheidung einer schwarzen humusartigen Masse; ein krystallinischer Körper war daraus nicht zu isolieren. Eine ammoniakalische Auflösung der Filixgerbsäure erzeugt mit den Lösungen vieler Salze mehr oder weniger dunkelgefärbte Niederschläge, zum Beispiel mit Bleizucker, Chlorcalcium, Chlorbarium, Chlormagnesium, Zinksulfat, Kupfersulfat u. s. w. Die Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Lithiumsalze sind in Wasser leicht löslich.

Beim Erhitzen der Gerbsäure auf 100° findet eine Abgabe von Wasser statt unter Bildung einer dunkler gefärbten sehr schwer löslichen Verbindung.

Bei Temperaturen über 250° tritt langsam tiefergreifende Zersetzung, schliesslich Verkohlung ein.

Elementaranalysen der Filixgerbsäure.

Bei der Elementaranalyse dieser Verbindung ist zu berücksichtigen, dass durch Trocknen bei höheren Temperaturen Wasserabgabe erfolgt, wahrscheinlich unter Bildung von Anhydriden. Ich verwendete daher zur Analyse Gerbsäure, die nur über Schwefelsäure getrocknet, und solche, die bei 100° konstant gemacht worden war. Ferner habe ich Verbrennungen ausgeführt, sowohl von direkt aus dem Rhizom als auch aus dem käuflichen alkoholischen Extrakt dargestellter Gerbsäure, und von letzterer Präparate der verschiedenen Bleifällungsfraktionen verbrannt.

		Bei 100° verloren:
I.	0,2317 g	0,0052 g H_2O
II.	0,1956 „	0,0048 „ „
III.	0,1756 „	0,0043 „ „

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Werte:

Gerbsäure aus:

Wurzel	IV.	0,2265 g gaben	0,4909 g CO_2 und	0,0838 g H_2O			
3. Fraktion . . .	V.	0,1908 „ „	0,4155 „ „ „	0,0753 „ „			
4. Fraktion	VI.	0,1713 „ „	0,3695 „ „ „	0,0674 „ „			
Wurzel	VII.	0,3690 „	bei 756 mm Druck		18,5°	5,45 ccm N	
1. Fraktion	VIII.	0,4899 „ „	756 „ „		18,5°	7,50 „ „	
2. Fraktion	IX.	0,3897 „ „	764 „ „		15,0°	6,10 „ „	
3. Fraktion	X.	0,3674 „ „	764 „ „		15,0°	5,05 „ „	
4. Fraktion	XI.	0,4990 „ „	764 „ „		15,0°	6,80 „ „	

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
H_2O	2,24	2,45	2,44	—	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	59,10	59,39	58,82	—	—	—	—	—
H	—	—	—	4,11	4,38	4,37	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	1,70	1,76	1,84	1,62	1,60.

Gefunden im Mittel:		Berechnet für $C_{41}H_{36}NO_{18} + H_2O$:
H_2O	2,38	2,12
C	59,10	59,27
H	4,29	4,33
N	1,70	1,68.

Die exsiccatortrockene Filixgerbsäure ergab nachstehende Zahlen:

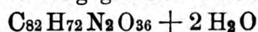
1. Fraktion:	I.	0,1685 g gaben	0,3560 g CO_2 und	0,0709 g H_2O
2. „	II.	0,1623 „ „	0,3409 „ „ „	0,0712 „ „
3. „	III.	0,1512 „ „	0,3206 „ „ „	0,0647 „ „
4. „	IV.	0,1045 „ „	0,2203 „ „ „	0,0438 „ „
5. „	V.	0,1490 „ „	0,3155 „ „ „	0,0605 „ „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,62	57,28	57,82	57,49	57,75
H	4,67	4,87	4,75	4,65	4,51.

Gefunden im Mittel:		Berechnet auf $C_{41}H_{38}NO_{19}$:
C	57,59	58,01
H	4,69	4,48.

Wie sich aus der Analyse der Erdalkalisalze ergab, hat die Filixgerbsäure aber ein Molekül, welches mit grosser Wahrscheinlichkeit das doppelte der oben angegebenen Formeln, also



$$C_{82}H_{72}N_2O_{36} + 2\,H_2O$$

resp. $C_{82}H_{76}N_2O_{38}$ ist.

Direkte Bestimmungen des Molekülargewichtes der Filixgerbsäure nach der Bekmann'schen Gefrier- oder Siedepunktsmethode konnten nicht ausgeführt werden, da sich kein geeignetes Lösungsmittel ausfindig machen liess.

Salze der Filixgerbsäure.

Um die Basicität der Säure zu bestimmen, stellte ich Salze dar. Das Titrieren der Gerbsäurelösung lässt sich wegen der starken Färbung dieser schwer ausführen. Die Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze sind zu leicht in Wasser löslich und, da nicht krystallisierbar, zur Analyse nicht geeignet. Die Blei- und Kupfersalze sind wahrscheinlich basischer Natur, dagegen gaben die Calcium-, Baryum-, Magnesiumverbindungen gute Resultate.

Ich stellte sie in der Weise her, dass ich die Filixgerbsäure in stark verdünntem Ammoniak löste und dann eine Lösung von Chlorcalcium resp. Chlorbaryum und Chlormagnesium in geringem Ueberschuss zugab. Bei Anwendung von Chlormagnesium wurde zuvor etwas Chlorammonium zugesetzt. Mit den genannten drei Salzen bilden sich dann rotbraune voluminöse Niederschläge, welche nach dem Abpressen durch Dekantieren mit Wasser solange gewaschen werden, bis das Waschwasser mit Höllensteinlösung sich nicht mehr trübt.

Filixgerbsaures Baryum. Dunkelrotbraunes, in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlösliches amorphes Pulver.

I. 0,2834 g gaben 0,0932 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0548 g Ba
II. 0,3840 „ „ 0,1313 „ „ „ 0,0772 „ „

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Mittel:	Berechnet für $C_{82}H_{70}Ba_3N_2O_{38}$:
Ba	19,33	20,10	19,71	19,56.

In dem Molekül der Filixgerbsäure scheinen demnach sechs Wasserstoffatome durch drei Baryumatome ersetzt zu sein.

Filixgerbsaures Calcium; dem Baryumsalz sehr ähnliches, amorphes Pulver.

I. 0,2813 g gaben 0,0261 g CaO entsprechend 0,0186 g Ca
II. 0,2665 g „ 0,0261 „ „ „ 0,0186 „ „

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Mittel:	Berechnet für $C_{82}H_{70}Ca_3N_2O_{38}$:
Ca	6,61	6,98	6,79	6,63.

Filixgerbsaures Magnesium. Dunkelviolettrotes, in warmem Wasser etwas reichlicher als die beiden anderen Salze lösliches amorphes Pulver.

I. 0,2555 g gaben 0,0181 g MgO entsprechend 0,01086 g Mg
II. 0,2680 g „ 0,0189 „ „ „ 0,01134 „ „

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Mittel:	Berechnet für $C_{82}H_{70}Mg_3N_2O_{38}$:
Mg	4,25	4,23	4,24	4,08.

Tribenzoylfilixgerbsäure.

Zum Zweck der Ermittelung der Zahl der freien Hydroxyle der Filixgerbsäure stellte ich ihre Benzoylverbindung dar, welche sich dank ihrer Unlöslichkeit in Alkalikarbonat verhältnismässig leicht darstellen und reinigen lässt.

Nach einigen Vorversuchen erwies es sich als das Zweckmäfsigste, die Gerbsäure in etwas überschüssiger 10% Sodalösung aufzunehmen, und dann Benzoychlorid in geringem Ueberschuss zuzugeben. Beim Schütteln vollzieht sich rasch die Reaktion unter lebhafter Kohlensäureentwickelung; das Produkt setzt sich als ein porös fleischfarbener Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren und Waschen bringt man ihn für mehrere Stunden in Sodalösung, wäscht dann wieder mit Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether. Das auf diese Weise gewonnene Benzoylderivat wird nun in warmem Eisessig gelöst und daraus durch Wasser als ein fleischfarbenes Pulver niedergeschlagen. Es ist in Wasser, Weingeist, absolutem Alkohol, Essigäther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol fast unlöslich. Schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Aceton und warmem Eisessig.

Die Lösung der Verbindung reagiert nicht mehr auf Ferrichlorid. In 10% Kalilauge löst sich das Pulver sehr allmählich unter Braunfärbung der Flüssigkeit; es hat keinen Schmelzpunkt und verkohlt langsam über 200°.

I. 0,1184 g gaben 0,2654 g CO_2 und 0,0427 g H_2O
II. 0,2628 „ „ 0,5912 „ „ „ 0,0955 „ „
III. 0,3679 „ bei 747 mm Druck und 15,2° 3,77 ccm N.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{82}H_{73}N_2O_{38}(C_6H_5CO)_3$:
C	61,13	61,35	—	61,55
H	4,00	4,03	—	4,38
N	—	—	1,18	1,39

Die Analysen sprechen also dafür, dass in das Filixgerbsäuremolekül drei Benzoylgruppen eingetreten sind. Auffallend ist es, dass das Derivat in Alkalikarbonat unlöslich und in verdünnten Alkalilaugen relativ schwer löslich ist, da es doch noch freie Karboxyle enthalten muss. Es zeigt in dieser Beziehung ein analoges Verhalten wie die entsprechenden Derivate des Tannins und Hamamelitannins.

Die Herstellung analysierbarer Acetylderivate der Filixgerbsäure ist nicht gelungen. —

Einwirkung von Brom auf Filixgerbsäure.

Während einige Gerbsäuren, wie Tannin, Hamamelitannin, Granatwurzelgerbsäure, also Derivate der Gallussäure, mit Bromwasser keine

Niederschläge erzeugen, bildet dieses Reagens mit einer Reihe anderer intensiv gelbgefärbte Verbindungen.

Auch die Filixgerbsäure zeigt dieses Verhalten. Wird sie fein gepulvert mit Brom begossen, so erfolgt sofort lebhafte Reaktion unter Erwärmung und Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen. Es gelang indessen weder auf diese Weise noch durch Bromierung der in Eisessig suspendierten Gerbsäure zu einheitlichen Bromprodukten zu gelangen. Ich versuchte daher schliesslich und auch mit Erfolg die Einführung von Brom in die alkalische Gerbsäurelösung.

Zu einer Lösung der Säure in 2 % Kalilauge fügt man Tropfenweise unter Umrühren Brom; sobald dieses im Ueberschuss ist, entsteht ein orangeroter Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt, abgepresst, mit Wasser dekantiert und nach dem Abfiltrieren noch reichlich nachgewaschen, dann bei gewöhnlicher Temperatur auf Thon getrocknet. Er stellt ein orangerotes Pulver dar, besitzt einen schwachen eigenartigen Geruch und wenig säuerlichen Geschmack. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer, in heissem viel leichter löslich. Absoluter Alkohol, Aceton, Methylalkohol nehmen sie leicht auf. Eisessig und Essigäther lösen wenig; Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff garnichts. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Höllenstein verursacht nur eine schwach opalisierende Trübung. Erst nach langem Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure wird Brom in Freiheit gesetzt. Rauchende Salpetersäure wirkt bei gelindem Erwärmen rasch und vollständig zersetzend. Beim Erwärmen des Bromderivates auf höhere Temperatur tritt Zersetzung ein. Bei etwa 60° beginnt die Verbindung unter Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen dunkler zu werden. Aus ihrer Lösung in Alkalien wird sie durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die Brombestimmungen wurden mit über Schwefelsäure getrockneter Substanz nach der Methode von Carius ausgeführt.

I. 0,2237 g gaben 0,1920 g Ag Br entsprechend 0,0817 Br
II. 0,2071 „ „ 0,1800 „ „ „ „ 0,0765 „
III. 0,1461 „ „ 0,1980 „ CO_2 und 0,0370 g H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	Mittel	III.	$C_{82}H_{64}Br_{12}N_2O_{88}$:
Br	36,52	36,93	36,75	—	36,30
C	—	—	—	36,96	37,21
H	—	—	—	2,81	2,42.

Stickstoffbestimmungen wurden nicht ausgeführt; der an und für sich schon geringe Stickstoffgehalt wird durch die Vergrösserung des Moleküls so herabgedrückt, dass eine Analyse nicht ratsam erschien.

Nach den Resultaten der Analysen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Brom ist anzunehmen, dass 12 Bromatome in das grosse Gerbsäuremolekül eingetreten sind.

Einwirkung von Chlor auf Filixgerbsäure.

Luck[1]) hat, je nachdem er Chlor, resp. chlorsaures Kali und Salzsäure unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf Filixgerbsäure einwirken liess, vier verschiedene Chlorderivate dargestellt und für dieselben folgende Formeln (auf die jetzt geltenden Molekulargewichte umgerechnet), aufgestellt:

Dichlortannaspidsäure	$C_{26}H_{22}Cl_2O_{11}$
Trichlortannaspidsäure	$C_{26}H_{20}Cl_3O_{13}$
Trichloroxytannaspidsäure	$C_{26}H_{20}Cl_3O_{14}$
Tetrachloroxytannaspidsäure . . .	$C_{26}H_{18}Cl_4O_{13}$.

Ich selbst habe zunächst in zwei Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlor auf trockne, beziehungsweise in Chloroform suspendierte Filixgerbsäure einwirken lassen. Es entstanden in beiden Fällen nur teilweise in Alkohol lösliche chlorhaltige Produkte, die nicht die Merkmale einheitlicher Körper darboten und zur Analyse ungeeignet erschienen. Es wurde daher auch hier auf das bei der Bromierung bewährte Verfahren zurückgegriffen und Chlor in eine Auflösung der Filixgerbsäure in 2 % Kalilauge bis zur Sättigung eingeleitet.

An der Oberfläche der Flüssigkeit bildeten sich bald hellgelbe Flocken, die sich jedoch anfangs beim Umrühren wieder lösten. Bei fortschreitender Sättigung der Flüssigkeit mit Chlor entsteht dann ein lebhaft hellgelb gefärbter Niederschlag, der sich auch ziemlich rasch in der nur wenig gefärbten Flüssigkeit zu Boden setzt: er wird schnell abgesaugt und abgepresst. Versucht man die Verbindung auf einem gewöhnlichen Filter mit Wasser auszuwaschen, wobei sie längere Zeit mit dem Wasser in Berührung bleibt, so färbt sich das Waschwasser zusehends dunkler, und schliesslich zerfliesst der ganze Niederschlag zu einem dicken Syrup. Befriedigend lässt sich das Auswaschen in der Weise bewerkstelligen, dass man den abgepressten Niederschlag nochmals in kaltem Wasser verteilt und sofort wieder schnell absaugt und abwäscht. Das zuletzt ablaufende Wasser giebt dann mit Höllenstein nur schwache opalisierende Trübung.

Nach dem Trocknen auf Thon erhält man ein amorphes orangegelbes, in Weingeist, Methylalkohol und Aceton leicht lösliches Pulver.

---

[1]) Jahrb. für prakt. Pharm. 22. 163—169.

Die trockene Substanz ist in Wasser durchaus nicht so reichlich löslich, wie man annehmen sollte; erst kochendes Wasser nimmt sie in grösserer Menge auf; in Aether, Petroläther, Essigäther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

Die verdünnt-weingeistige Lösung des Chlorderivates giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung; Höllensteinlösung wird nur schwach getrübt. Die Chloratome werden erst durch rauchende Salpetersäure vollständig abgespalten.

Bei der Chlorbestimmung nach Carius gaben:

I.	0,1521 g	0,0339 g Cl
II.	0,1409 „	0,0319 „ „

Wenn die Reaktion analog wie bei der Behandlung der Gerbsäure mit Brom verliefe, so müssten zwölf Atome Cl aufgenommen werden.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{82}H_{64}Cl_{12}N_2O_{88}$:
Cl	22,28	22,64	20,19.

Das Ergebnis der Analyse ist demnach mit der obigen Annahme nicht vereinbar.

Trotzdem glaube ich es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun zu haben. Beim Erwärmen der Filixgerbsäure mit stärkeren Säuren findet, wie ich später nachweisen werde, Abspaltung von Zucker statt. Es war die Möglichkeit zu erwägen, dass auch bei dem Vorgange der Chlorierung unter dem Einfluss der entstehenden Chlorwasserstoffsäure Zuckerabspaltung erfolgt. Zwar ist es nicht möglich gewesen, in den bei der Darstellung der Chlorverbindung erhaltenen sauren Filtraten einwandsfrei Zucker nachzuweisen; wohl aber kann ich eine andere Beobachtung beibringen, welche der Annahme zur Stütze dient, dass in der That bei der Einwirkung von Chlor das Zuckermolekül abgespalten wird. Es ist mir nämlich gelungen, aus dem bei der Spaltung der Filixgerbsäure mit alkoholischer Salzsäure gebildeten Aetyläther, in dem das Zuckermolekül durch eine Aethyläthergruppe ersetzt ist, durch Einwirkung von Chlor (nach dem oben beschriebenen Verfahren) ein Chlorderivat herzustellen, das nach den Ergebnissen der Analyse sowohl als auch nach seinen übrigen Eigenschaften als identisch mit dem direkt aus der Filixgerbsäure erhaltenen Derivate angesehen werden kann. Auch in diesem Falle hat eine Verseifung des Aethers bei der Chlorierung (es wird die Aethyläthergruppe abgespalten) stattgefunden.

Bei der Analyse dieser Verbindung gaben:

0,1235 g	0,02730 g	entspr.	22,10 % Cl
0,2115 „	0,04739 „	„	22,40 „ „

Die Chlorderivate, erhalten direkt aus der Filixgerbsäure und aus dem Aethyläther der Säure, gaben also folgende Werte:

I.	22,28 % Cl	direkt aus Filixgerbsäure
II.	22,64 „ „	
III.	22,10 % Cl	aus dem Aethyläther.
IV.	22,40 „ „	

Gefunden im Mittel:	Berechnet auf $C_{76}H_{48}Cl_{12}N_2O_{60}$:
Cl 22,35	22,49.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes bestätigen diese Annahme.

0,1505 g gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{76}H_{48}Cl_{12}N_2O_{60}$:
C 47,71	48,15
H 2,86	2,53.

Beim Vergleich obiger Zahlen mit Luck's analytischen Ergebnissen seiner Chlorderivate ergiebt sich eine ziemliche Uebereinstimmung mit den Werten, welche jener Autor bei den Analysen seiner „Dichlortannaspidsäure“ erhalten hat.

	Luck hat gefunden:	Ich habe gefunden:
C	47,81	47,71
H	3,35	2,86
Cl	21,90	22,35.

Versuche, weitere Chlorprodukte herzustellen, unterliess ich mit Rücksicht auf hierbei mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehende tiefer greifende Zersetzungen des Ausgangsmaterials, zumal, wenn man, wie Luck es that, in der Wärme operiert, oder gar chlorsaures Kali mit Salzsäure anwendet.

Spaltung der Filixgerbsäure durch verdünnte Säuren.

Während einige Gerbsäuren und denselben nahestehende Verbindungen wie z. B. Tannin, Hamamelitannin, Chebulinsäure, Maclurin, und Luteolin bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren mehr oder weniger glatt und quantitativ in Gallussäure resp. Phloroglucin nnd Protocatechusäure zerfallen, erleiden bei weitem die meisten Gerbsäuren eine derartige Aufspaltung nicht, sondern liefern nur amorphe rot gefärbte Zersetzungsprodukte, welche man als „Phlobaphene“ oder „Rote“ bezeichnet. In einigen Fällen tritt die Phlobaphenbildung unter Abspaltung von Zucker ein.

Luck[1]) liess auf die Lösung von „Tannaspidsäure“ in 85° Alkohol (1 : 12—16) 1—2 Teile Salzsäure vom spez. Gewicht 1,12 bei 80—90° 1—2 Stunden einwirken, bis die Lösung eine purpurrote Farbe angenommen hatte. Durch Eingiessen in kaltes Wasser erhielt er hieraus

[1]) Jahrb. für prakt. Pharm. 22. 169.

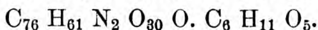
einen schön rot gefärbten, amorphen, geschmack- und geruchlosen Körper, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und absolutem Aether; nach längerem Liegen an der Luft wurde er missfarben. Beim Begiessen mit Laugen löste sich die Verbindung mit grüner Farbe, welche sich auf Wasserzusatz rasch in Braun verwandelte.

Luck nannte diesen roten phlobaphenartigen Körper „Aethyltannaspidsäure", da er annahm, dass durch die Behandlung der Tannaspidsäure mit alkoholischer Salzsäure eine Aetherbildung stattgefunden habe; Beweise für diese Vermutung konnten jedoch nicht erbracht werden. Das Auftreten von Zucker nach der Säureeinwirkung war Luck entgangen und wurde, wie bereits in der Einleitung mitgeteilt, ist, zuerst von Malin bei der Spaltung seiner Filixgerbsäure mit wässeriger verdünnter Schwefelsäure beobachtet. Den neben dem Zucker auftretenden Paarling nannte er „Filixrot".

Es gelang mir zunächst leicht, die Angaben Malin's insoweit zu bestätigen, als ich nach dem Kochen von Filixgerbsäure mit verdünnten Säuren einen amorphen roten Körper von den Eigenschaften des „Filixrotes" erhielt und in der entsprechend gereinigten Reaktionsflüssigkeit ausserdem Zucker nachweisen konnte. Die Wahl der Säure — Schwefelsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure — war ohne merklichen Einfluss auf die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte, nur erfolgte die Zersetzung bei Anwendung von Salzsäure viel rascher, als bei den beiden andern Säuren, sodass schon nach dem Digerieren auf dem Wasserbad Zucker in der Lösung vorhanden war.

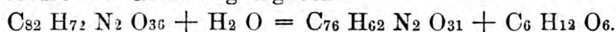
Das neben dem Zucker nach dem von Malin befolgten Verfahren entstandene „Filixrot" ist nun aber sicher noch kein einheitlicher Körper. Ich schliesse dies vor allem aus seinem Verhalten gegen Alkohol, in welchem er nur zum kleinen Teil löslich ist. Der darin nicht lösliche Rückstand wird nur von verdünnten Alkalien aufgenommen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt. Das Vorhandensein von unzersetzter Filixgerbsäure und anderweitigen unbekannten Zersetzungsprodukten lies sich nicht mit Sicherheit ausschliessen und eine einwandfreie Reinigung des Körpers gelang nicht, so dass ich davon absah ihn zu analysieren.

Ich möchte nun, bevor ich über meine weiteren Versuche und Analysen eingehend berichte, in Kürze darlegen, zu welcher Vorstellung ich hinsichtlich des Verlaufes der Säurespaltung der Filixgerbsäure gelangt bin. Geht man von der Formel der bei 100° getrockneten Substanz $C_{82} H_{72} N_2 O_{36}$ aus und betrachtet den Körper als ein Zuckeräther (Glucosid), in welchem (aus unten angeführten Gründen), nur ein Hexoserest enthalten ist, so kann die Formel aufgelöst werden in:



$$C_{76} H_{61} N_2 O_{30} O. C_6 H_{11} O_5.$$

Da die Spaltung der Glucoside in der Regel unter Wasseraufnahme erfolgt, so würde sich für die Zerlegung der glycosidischen Filixgerbsäure die Gleichung ergeben:



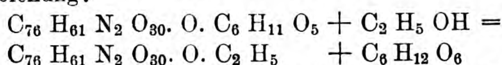
$$C_{82}\,H_{72}\,N_2\,O_{36} + H_2\,O = C_{76}\,H_{62}\,N_2\,O_{31} + C_6\,H_{12}\,O_6.$$

Es ist aber schon bemerkt worden, dass bei der Spaltung in wässeriger Lösung das phlobaphenartige Spaltungsprodukt nicht in analysenreiner Form gewonnen, somit nicht auf diesem Wege die Richtigkeit obiger Gleichung geprüft werden konnte.

Verhältnismässg glatt verlief dagegen die Zersetzung, wenn sie mit alkoholischer Salzsäure bewerkstelligt wurde. Der Paarling des Zuckers liess sich so ohne Mühe rein darstellen, die Elementaranalysen führten aber zu Werten, welche mit der oben angeführten Gleichung zunächst nicht in Einklang zu bringen waren.

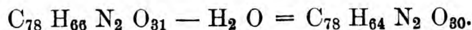
Luck, dem zwar das Auftreten von Zucker bei der Behandlung seiner Tannaspidsäure mit Alkohol und Salzsäure entgangen war, hatte wie oben angeführt, die Vermutung ausgesprochen, dass ein Aethyläther entstanden sei.

Diese Angabe hat sich als richtig erwiesen. Während reine Filixgerbsäure nacht der Zeisel'schen Methode mit Jodwasserstoffsäure behandelt, keine Spur von Alkyljodid abspaltet, konnte ich aus der nach der Behandlung mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Verbindung die einer Aethoxylgruppe entsprechende Menge von Jodalkyl zur Abscheidung bringen, und nach dem Zeisel'schen Verfahren als Jodsilber bestimmen. Der Hergang der Umsetzung der Filixgerbsäure bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure ist daher einfach der, dass ein Zuckerrest gegen eine Aethylgruppe ausgetauscht, resp. das Filixgerbsäureglucosid in einen Filixgerbsäureäthyläther übergeführt wird, nach der Gleichung:



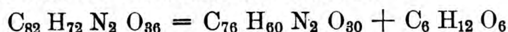
$$C_{76}\,H_{61}\,N_2\,O_{30}.\,O.\,C_6\,H_{11}\,O_5 + C_2\,H_5\,OH =$$
$$C_{76}\,H_{61}\,N_2\,O_{30}.\,O.\,C_2\,H_5 \quad + C_6\,H_{12}\,O_6$$

und dass endlich der entstandene Aethyläther noch 1 Molekül Wasser verliert.



$$C_{78}\,H_{66}\,N_2\,O_{31} - H_2\,O = C_{78}\,H_{64}\,N_2\,O_{30}.$$

Die letztere allerdings nicht bewiesene, aber durch die Ergebnisse der Analyse geforderte Anhydridbildung könnte durch die Annahme umgangen werden, dass das Hexosemolekül zunächst ohne Wasseraufnahme aus dem Gerbsäuremolekül austräte.



$$C_{82}\,H_{72}\,N_2\,O_{36} = C_{76}\,H_{60}\,N_2\,O_{30} + C_6\,H_{12}\,O_6$$

und die Verbindung $C_{76}\,H_{60}\,N_2\,O_{30}$ dann erst unter dem Einfluss der alkoholischen Salzsäure in den Aethyläther $C_{78}\,H_{64}\,N_2\,O_{30}$ verwandelt würde. Die Isolierung dieser Verbindung: $C_{76}\,H_{60}\,N_2\,O_{30}$ ist mir aber bis jetzt nicht gelungen.

Die Aethylätherverbindung.

Wird eine kleine Menge Filixgerbsäure auf einem Uhrglas mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht sehr bald eine blutrote Lösung. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit hinterbleibt ein intensiv purpurroter Rückstand. Die Reaktion ist so scharf und charakteristisch, dass man sie fast als Identitätsreaktion bezeichnen könnte.

Es wurden 50 gr Filixgerbsäure mit 600 ccm 2% alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade im Kolben mit Steigrohr solange gekocht, bis vollständige Lösung eintrat. Nach dem Erkalten versetzt man unter Umrühren mit der etwa dreifachen Menge Wasser, wodurch ein schön rot gefärbter Niederschlag entsteht. Die darüberstehende Flüssigkeit ist zwar noch intensiv rot, doch lässt sich durch weiteren Wasserzusatz nichts weiter ausfällen. In dieser Flüssigkeit befindet sich natürlich der Zucker, auf dessen Nachweis und Isolierung ich unten noch zurückkomme.

Dass die Umsetzung eine vollkommene ist, geht daraus hervor, dass das gefärbte Filtrat durch Tierkohle völlig und leicht entfärbt wird, was, wie Versuche lehrten, bei Anwesenheit unzersetzter Gerbsäure nicht der Fall ist.

Der auf dem Filter gewaschene Niederschlag, die Aethylätherverbindung aus Filixgerbsäure, giebt auf Thon getrocknet, ein lebhaft rotgefärbtes Pulver. Es ist fast geruch- und geschmacklos und kann auf keine Weise in krystallinischer Form erhalten werden.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende; es lösen:

Weingeist, Methylalkohol, Aceton, wenn nicht absolut wasserfrei, ziemlich leicht. Wasser kalt oder kochend sehr wenig; absoluter Aether, Petroläther, Essigäther, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Phenol so gut wie gar nicht. Beim Trocknen über 100° färbt sich die Verbindung etwas dunkler. Bei noch höheren Temperaturen tritt Verkohlung ohne vorheriges Schmelzen ein. In Ammoniak und Soda löst sich der Körper mit violettroter Farbe.

Giesst man Kali- oder Natronlauge auf den trockenen Aethyläther, so färbt er sich prachtvoll moosgrün; nach kurzer Zeit tritt von der Oberfläche ausgehend eine dunkelrote Färbung ein.

Die weingeistige Lösung des Aethers giebt mit Eisenchlorid schwarzgrüne Färbung, welche auf Sodazusatz in Rot übergeht. Die Untersuchung nach der Zeisel'schen Methode auf Aethoxyl gab ein positives Resultat, während mit der Filixgerbsäure selbst stets ein negatives erhalten wurde.

Der Aether erwies sich wie das Gerbsäureglucosid stets als stickstoffhaltig

I.	0,1549 g gaben 0,3513 g CO_2 und 0,0635 g H_2O				
II.	0,1578 „	„ 0,3576 „	„	„ 0,0645 „	„
III.	0,1502 „	„ 0,3411 „	„	„ 0,0567 „	„
IV.	0,4058 „ bei 747 mm und 15° C. 6,38 ccm N				
V.	0,4905 „	„ 747 „	„ 15° C. 7,55 „	„	
VI.	0,2255 „ gaben nach Zeisel's Methode 0,03895 g Ag J				
VII.	0,2295 „	„ „ „	„ 0,0373 „	„	

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	61,85	61,80	61,93	—	—	—	—
H	4,55	4,54	4,19	—	—	—	—
N	—	—	—	1,81	1,78	—	—
OC_2H_5	—	—	—	—	—	3,31	3,11.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{78}H_{64}N_2O_{80}$:
C	61,86	62,06
H	4,43	4,24
N	1,79	1,85
OC_2H_5	3,21	2,98.

Hinsichtlich des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes steht mein Filixgerbsäureäthyläther zwischen der „Aethyltannaspidsäure" Luck's und dem „Filixrot" Malin's.

	Aethyltannaspidsäure.	Filixgerbsäureäthyläther.	Filixrot.
C	62,81	61,86	60,3
H	5,70	4,43	3,8.

Der beschriebene Aether ist nicht so leicht zersetzlich, wie man nach der Luck'schen Beschreibung anzunehmen geneigt sein könnte. Werden, wie bei der Gerbsäure, Salze dargestellt, so findet sich auch in diesen die Aethergruppe noch erhalten vor. Bei Behandlung mit Kalilauge resp. Natronlauge tritt natürlich Verseifung ein.

Löst man den Körper in Weingeist und leitet bis zur Sättigung Salzsäuregas ein, so findet keine Veränderung statt, wie Luck fand, wenn er konzentriertere Säure anwendete. Beim Fällen mit Wasser scheidet sich, wie die Aethoxylbestimmung zeigt, der unveränderte rote Körper wieder aus.

0,1655 g gaben bei der Aethoxylbestimmung 0,0280 g Ag J entsprechend 0,005368 g OC_2H_5.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{78}H_{64}N_2O_{80}$:
OC_2H_5	3,24%	2,98.

Die Salze wurden nach dem bei der Filixgerbsäure angegebenen Verfahren gewonnen.

Das Magnesiumsalz ist ein dunkelviolettes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches amorphes Pulver.

Bei der Analyse ergaben:

I.	0,2463 g	0,0183 g	MgO	entsprechend	0,0109 g Mg
II.	0,2670 „	0,0196 „	„	„	0,0117 „ „

	Gefunden:		Berechnet auf
	I.	II.	$C_{78}H_{58}Mg_3N_2O_{80}$:
Mg	4,42	4,40	4,57.

Calciumsalz. In Farbe und Eigenschaften dem Magnesiumsalz sehr ähnlich. Bei der Analyse gaben:

I.	0,2833 g	0,0313 g	CaO	entsprechend	0,0223 g Ca
II.	0,2724 „	0,0300 „	„	„	0,0214 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{78}H_{58}Ca_3N_2O_{80}$:
Ca	7,87	7,86	7,39.

Es sind also auch in diesem Aether noch sechs Wasserstoffatome durch Metall vertretbar.

Die Herstellung einer zur Analyse geeigneten Benzoylverbindung des Filixgerbsäureäthyläthers ist mir nicht gelungen.

Ueber ein Chlorprodukt, welches sowohl aus der Filixgerbsäure selbst, als auch durch Chlorierung des Aethyläthers der Filixgerbsäure erhalten wurde, ist bereits in dem Abschnitt über die glycosidische Filixgerbsäure berichtet worden.

Der bei der Säurespaltung der glucosidischen Filixgerbsäure frei werdende Zucker lässt sich zwar qualitativ ohne Schwierigkeit nachweisen, bei dem Versuch denselben zu isolieren, zu reinigen und seine näheren Eigenschaften festzustellen, bin ich aber auf grosse Schwierigkeiten gestossen. Aus der von mir angenommenen Formel der Filixgerbsäure berechnet sich, vorausgesetzt, dass ein Molekül $C_6H_{12}O_6$ abgespalten wird, die Menge des aus 100 g des Ausgangsmaterials entstandenen Zuckers auf 10,6 g. Aber auch bei sorgfältigstem Arbeiten konnte ich niemals mehr als etwa die Hälfte der berechneten Menge erhalten, und leider scheiterten alle Versuche, die mir zu Gebote stehenden kleinen Mengen soweit zu reinigen, dass sie sich zur Analyse geeignet hätten.

Um den Zucker bei der Spaltung der Gerbsäure mit Salzsäure neben dem Aethyläther zu isolieren, bin ich auf folgende Weise zu Werke gegangen. Die von dem Aether abfiltrierte, wie erwähnt, noch intensiv rot gefärbte Flüssigkeit wird zuerst durch Digerieren mit Tierkohle vollständig entfärbt, hierauf mit Kaliumcarbonat soweit abgestumpft, dass sie gerade noch schwach sauer reagiert und vollständig zur Trockne eingedampft. Dem trocknen Rückstand wird dann durch Extraktion mit absolutem Alkohol, der Zucker entzogen.

In einigen anderen Versuchen isolierte ich den Zucker nach vorheriger Spaltung der Glycosidgerbsäure mit 5% Schwefelsäure. Die von den in Wasser unlöslichen Anteilen abfiltrierte Flüssigkeit wurde in diesem Falle mit Baryumcarbonat neutralisiert, das immer noch ziemlich stark gefärbte Filtrat vom Baryumsulfat mit etwas Bleiessig versetzt, von dem blaugefärbten Niederschlag abfiltriert, die nun farblose Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit und schliesslich im Vakuum bis zur Sirupdicke eingeengt.

In beiden Fällen erhielt ich, wie schon oben angeführt, etwa nur die Hälfte der berechneten Menge des Zuckers in Form eines honigartigen, mehr oder weniger gelb gefärbten, kaum süss schmeckenden Sirups, der nur in einem Falle nach langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure kleine Mengen warzenförmiger Krystalle abschied.

Der Sirup, der weder durch wiederholte Behandlung mit Tierkohle, noch durch Isolierung aus Methyl- oder Aethylalkohol als fester, die Analyse ermöglichender Körper erhalten werden konnte, gab trotzdem auf das unzweideutigste alle Reaktionen des Zuckers.

1. Fehling'sche Lösung wurde beim Kochen, unter Abscheidung von Kupferoxydulhydrat, reduziert.
2. Die mit Hefe versetzte Lösung geriet bei mittlerer Temperatur in lebhafte Gährung.
3. Die Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.
4. Natronlauge mit einigen Tropfen Pikrinsäurelösung gaben beim Kochen mit obiger Lösung eine Rotfärbung.
5. Alkalische Silberlösung wurde reduziert.
6. Nylanders Reagenz wurde gefällt.

Auch der Versuch durch Einwirkung von Phenylhydrazin den Zucker in das krystallinische Osazon überzuführen, wollte nicht glücken, wahrscheinlich weil irgend eine vorhandene Verunreinigung die Krystallisation verhinderte. Ich erhielt zwar in mehreren Fällen nach der Methode von Fischer einen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, konnte denselben aber auf keine Weise zur Krystallisation bringen. Ich habe dann endlich noch den folgenden Versuch ausgeführt, dessen Resultat der Annahme, dass Glycose vorlag, nicht ungünstig ist. In einer wässrigen Lösung des Zuckers wurde polarimetrisch der Zuckergehalt (als Glycose) bestimmt. Hierauf führte ich die quantitative Zuckerbestimmung in der gleichen Lösung nach der Allihn'schen Methode[1]) durch Wägung des bei der Reduktion mittels Fehling'scher Lösung abgeschiedenen Kupferoxyduls resp. des aus letzterem durch weitere Reduktion erhaltenen Kupfers, aus.

Es entsprachen hierbei in zwei Versuchen:

1. 0,1470 g Zucker (polarimetrisch bestimmt) 0,1527 g Zucker (nach Allihn)
2. 0,2016 „ „ do. 0,1798 „ „ do.

Bei dem genauen Studium der sehr umfangreichen Gerbsäurelitteratur ergiebt sich, dass unsere Kenntnisse hinsichtlich der chemischen Konstitution dieser wichtigen und verbreiteten Pflanzenstoffe noch ausserordentlich dürftige sind.

Diejenigen Gerbstoffe, welche als Abkömmlinge der Gallussäure erkannt sind, lassen sich zwar in der Regel mehr oder weniger glatt und quantitativ in Gallussäure resp. Ellagsäure überführen, ein Einblick in die näheren Konstitutionsverhältnisse ist aber auch hier noch nicht geglückt, lässt sich doch von der wichtigsten aller Gerbsäuren, dem Tannin, bis heute noch nicht einmal mit Sicherheit die Molekulargrösse angeben[1]).

Was die grosse Zahl derjenigen Gerbstoffe betrifft, welche den Gallussäurekern scheinbar nicht enthalten, bei der Säurespaltung wenigstens den Nachweis dieses Körpers nicht gestatten, so sind die bisher erlangten Resultate noch viel mangelhafter und beschränken sich auf den mehr oder weniger sicheren, fast immer nur qualitativen Nachweis von Phloroglucin, Brenzcatechin und Protocatechusäure unter den Spaltungsprodukten, welche bei eingreifender Behandlung mit Alkalien, zumeist in der Kalischmelze, fast immer nur in sehr kleinen Mengen aufgefunden worden sind. Zu der letzteren Gruppe gehört auch die Filixgerbsäure. Meine Bemühungen, durch den Abbau derselben etwas näheres über die Beschaffenheit der Bausteine zu erfahren, aus welchen ihr grosses Molekül zusammengefügt ist, haben denn auch leider nur sehr wenig Erfolg gehabt.

Ueber die bei der Einwirkung von verdünnten Säuren in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Filixgerbsäure entstandenen Spaltungsprodukte ist bereits eingehend berichtet worden. Lässt man konzentrierte Mineralsäuren d. h. Schwefelsäure, Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei Temperaturen von 120—170° C auf die Substanz einwirken, so erhält man ausser rothbraunen amorphen Körpern nur geringe Mengen von Essigsäure und keine Spur von krystallinischen Produkten.

Es lag nahe, zu versuchen, ob nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit reduzierender Agentien die Säurespaltung einen günstigeren Verlauf nimmt. Ich habe daher wiederholt Filixgerbsäure mit Zink oder Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure bei Wasserbadtemperatur behandelt. In der That entfärbt sich dann die anfangs intensiv rot

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 1898. 3167.

gefärbte Lösung, sobald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung begonnen hat, und ein in die entfärbte Flüssigkeit eingetauchter Fichtenspahn zeigt nun sehr intensiv die für die Phloroglucine charakteristische Rotfärbung.

Durch Wasser wird dann aus der Flüssigkeit ein amorpher hellgelber Niederschlag abgeschieden, welcher aber beim Trocknen und Liegen an der Luft wieder dunkler wird. Die Erwartung, nunmehr im Filtrat Phloroglucin nachweisen zu können, traf aber nicht zu. Es zeigte sich vielmehr die auffallende Erscheinung, dass die Flüssigkeit, welche, solange nascierender Wasserstoff zugegen war, eine intensive Spahnreaktion gab, diese Reaktion nicht mehr erkennen liess, sobald sie beim Abfiltrieren wieder mit der Luft in Berührung gekommen war. Es ergiebt sich hieraus, dass sie jedenfalls die erwähnte Reaktion nicht dem Phloroglucin verdanken konnte, welches, zumal in saurer Lösung, ziemlich beständig ist, dass vielmehr unter dem Einfluss von Salzsäure und nascierendem Wasserstoff ein sehr labiler Körper entstanden sein musste, der bei Anwesenheit von Wasserstoff ähnlich wie Phloroglucin auf den Spahn reagierte. Die weitere Untersuchung des Filtrates und Niederschlages führte wiederum lediglich zu amorphen nicht weiter charakterisierbaren Substanzen, von deren Beschreibung ich absehen kann.

Das Verfahren, das zum Zwecke der Spaltung am häufigsten und bei den meisten Gerbsäuren Anwendung gefunden hat, ist das Eintragen der Säure in schmelzendes Alkali. Von einer einfachen Spaltung kann hier aber wohl ohne weiteres nicht die Rede sein. Auch waren die erzielten Resultate durchweg recht unbefriedigende.

Um die Behandlung mit schmelzendem Kali zunächst zu umgehen, versuchte ich es mit einer Mischung von Zinkstaub und Natronlauge. Mit dieser waren gerade bei verschiedenen anderen Filixbestandteilen, wie Filixsäure, Flavaspidsäure, Aspidin gute Resultate erzielt worden.

Wird ein Teil Filixgerbsäure mit zwei Teilen Zinkstaub und sechs Teilen 15%iger Natronlauge im Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade digeriert, so hellt sich die Flüssigkeit, sobald die Wasserstoffentwicklung beginnt, von dunkelbraun bis gelb auf; gleichzeitig tritt eine deutliche und andauernde Ammoniakentwicklung ein; im Steigrohr befestigtes Lakmuspapier wird stark gebläut. Sobald aber die Wasserstoffentwicklung aufhört, färbt sich die Flüssigkeit wieder dunkler, an der Oberfläche fast schwarz.

Bei dem ersten in dieser Weise ausgeführten Versuche liess ich die Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub auf 10 g Filixgerbsäure zwei Tage lange andauern. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und sofort mit verdünnter Schwefelsäure im

Ueberschuss versetzt. Unter Kohlensäureentwicklung schied sich ein zu einem Klumpen zusammenballender harziger Niederschlag ab, und es trat ein sehr unangenehmer, an Skatol erinnernder, Geruch auf. Das saure Filtrat gab eine intensive Spahnreaktion.

Um etwa vorhandenes Phloroglucin zu isolieren, wurde die Flüssigkeit mit Soda wieder alkalisch gemacht und 8 mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers verblieben 0,5 g einer rothbraunen, etwas klebrigen Substanz, welche nach einiger Zeit zur Krystallmasse, bestehend aus dentritisch verzweigten Nadeln, erstarrte und, wie weiter gezeigt werden wird, der Hauptsache nach aus Phloroglucin bestand.

Um bei der Spaltung entstandene Säure zu isolieren, wurde die alkalische Flüssigkeit nach vollständigem Verjagen des Aethers wieder mit Schwefelsäure angesäuert und dann von Neuem mit Aether erschöpft. Es resultierten, nach Verdunsten des Aethers, etwa 2 g eines roten harzigen Körpers, ausserdem konnten kleine Mengen Essigsäure festgestellt werden. In dem roten Rückstand bildeten sich nach längerem Stehen kleine feine Krystallnädelchen. Eine wässrige Auflösung dieses Körpers gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die sich auf Sodazusatz in violett dann rot verwandelte.

Ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Kupferlösung wurden sehr rasch reduziert, erstere schon in der Kälte. Mit Bleizucker und Bleiessig entstanden Niederschläge. Alles deutete auf Protocatechusäure.

In dem, durch verdünnte Schwefelsäure aus der ursprünglichen alkalischen Reaktionsflüssigkeit ausgefällten Harzkuchen waren krystallisierte Spaltungsprodukte nicht aufzufinden.

Bei einem zweiten Versuch kochte ich Gerbsäure mit Zink und Natronlauge zwei Stunden lang auf dem Drahtnetz in der Silberschale, dabei das verdampfende Wasser stets erneuernd; erzielte aber hinsichtlich der quantitativen Ausbeute an Phloroglucin und Protocatechusäure auch kein günstigeres Resultat.

Ein Haupthindernis bei der Isolierung der Spaltungsprodukte schien mir Einwirkung des Luftsauerstoffes zu sein. Bei einem weiteren Versuche verfuhr ich daher so, dass 50 g Filixgerbsäure mit 100 g Zinkstaub und 300 g 15%ige Natronlauge im Kolben mit Steigrohr einen Tag lang unter beständigem Zuleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes erhitzt wurden. Dann saugte ich die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Zinkstaubes ohne Oeffnen des Gefässes direkt in verdünnte Schwefelsäure ab.

Nach dem Abfiltrieren der durch letztere verursachten harzigen Fällung fand die Ausschüttelung mit Aether wieder zunächst in

alkalischer, dann in saurer Lösung statt. Die saure Ausschüttelung ergab etwa 4 g eines rot gefärbten Sirups, die Ausbeute an diesmal ziemlich reinem Phloroglucin betrug ca. 1 gr. (2%).

Endlich habe ich auch einmal Filixgerbsäure in der üblichen Weise mit schmelzendem Kali behandelt. Phloroglucin trat hierbei in noch geringerer Menge als bei den vorausgehenden Versuchen auf; Protocatechusäure konnte wenigstens in kleiner Quantität rein erhalten werden. Zur Identificirung des Phloroglucins diente, abgesehen von dem Zutreffen der Krystallform und aller qualitativen Reaktionen, eine Krystallwasserbestimmung, bei welcher 22,03 % (berechnet 22,2 %) erhalten wurden; der Schmelzpunkt lag bei 210—211°.

Die kleine Menge durch Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus heissen Wasser gereinigter Protocatechusäure hatte den richtigen Schmelzpunkt von 199—200 und gab alle die für die Säure charakteristischen Reaktionen.

Als Endresultat meiner Spaltungsversuche mit Alkalien ergiebt sich also, dass neben Spuren von Essigsäure Phloroglucin und Protocatechusäure auftraten. Die Menge dieser war aber eine so geringe, dass man nicht berechtigt ist, sie als Grundsubstanzen der Filixgerbsäure anzusehen, um so weniger als weder Phloroglucin noch Protocatechusäure so leicht zersetzlich sind, dass von grösseren bei der Spaltung gebildeten Mengen nur so geringfügige Reste isoliert werden könnten. Offenbar sind zum Abbau und der Konstitutionsermittelung derartiger Körper die bisher uns zur Verfügung stehenden Methoden ungeeignet.

Zum Schluss habe ich in Kürze noch die in der Hauptsache negativen Resultate von verschiedenen Oxydationsversuchen anzugeben. Ich habe die Filixgerbsäure in grösseren Mengen sowohl mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung als auch mit Salpetersäure oxydiert. In beiden Fällen resultierte ausser sehr grossen Mengen von Oxalsäure kein weiteres fassbares Oxydationsprodukt.

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 28. IX. 1900.)

Ueber die Bestandteile des Cascarillöles.

Von Georg Fendler.

Das Cascarillöl ist das ätherische Oel der Rinde von *Croton Eluteria Bennet,* einem grossen, baumartigen Strauch aus der Familie

der Euphorbiaceen, welcher auf den Bahama-Inseln in Westindien heimisch ist.

Sehr wahrscheinlich wurde das Oel alsbald nach dem Bekanntwerden der Cascarillrinde in Europa destilliert, es scheint aber als solches niemals eine so grosse Rolle gespielt zu haben, wie die Rinde selbst, deren wichtigsten Bestandteil es neben dem Bitterstoff ausmacht. Es ist jedoch als fast sicher anzunehmen, dass gerade der Gehalt an ätherischem Oel zuerst die Aufmerksamkeit der Forscher auf diese Rinde lenkte, wie sie ja auch vielfach als Räuchermittel, meist in Gemischen, verwendet worden ist.

Das Oel ist nach den meisten Autoren zu ¾—1 % in der Rinde enthalten; schon Trommsdorf[1]) weist darauf hin, dass über die Quantität sehr verschiedene Angaben existieren, und bemerkt sehr richtig, dass die Oelmenge davon abhänge, ob man die Rinde von jungen oder älteren Zweigen, frische oder längst eingesammelte Rinde untersucht. Derselbe Autor erhielt aus 8 Pfd. der Droge 10 Drachmen des Oels, also reichlich über 1 %. Er ist anscheinend der erste, welcher eine Analyse der Rinde vornimmt, und zwar zuerst im Jahre 1796, später, 1833, hat er dieselbe wiederholt und auch das Oel beschrieben. Dieser und andere Forscher fanden in der Rinde ätherisches Oel, Bitterstoff, Gerbstoff, Stärke, roten Farbstoff etc. Den Bitterstoff, das Cascarillin, stellte zuerst Duval krystallinisch dar; nach ihm beschäftigte sich Mylius mit diesem Körper.

Trommsdorf beschränkt sich auf die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Oeles und prüft seine Löslichkeit in Alkohol, sowie das Verhalten gegen konz. Salpetersäure. Nach seinen Angaben reagiert das Oel nicht sauer, was ich später widerlegen werde. Er empfiehlt die Beibehaltung des Cascarillwassers im Arzneischatz.

Eine nicht viel eingehendere Untersuchung des Oeles nahm Voelckel[2]) im Jahre 1840 vor. Er zerlegte es durch fraktionierte Destillation in einen fast sauerstofffreien und einen sauerstoffhaltigen Anteil, welche er analysierte, und knüpft daran die Bemerkung, dass das Oel aus wenigstens 2 Oelen bestehe, für deren völlige Trennung er keinen Ausweg zu finden vermochte.

Sieht man von der Bestimmung der physikalischen Konstanten ab, welche von späteren Forschern vorgenommen worden sind, so beschränkt sich die Kenntnis des Cascarillöles bisher auf die oben angegebenen, mangelhaften Untersuchungen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Thoms bin ich in dem Pharmazeutisch-Chemischen Universitätslaboratorium in Berlin einer Neubearbeitung der Frage näher getreten und glaube die Zusammensetzung des Cascarillöls aufgeklärt zu haben, soweit dies der heutige Stand der chemischen Wissenschaft erlaubt.

Für die Untersuchung lag ein Kilo eines von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogenen Cascarillöles vor. Es besitzt bräunlichgelbe Farbe und kampferartigen Geruch. Der Geschmack ist aromatisch,

---

1) Trommsdorf, Neues Journ. d. Pharm. 26, 2, 1833, S. 134.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1840, 35, S. 307.

bitterlich. Im Gegensatz zu Völckel[1]), welcher angiebt, dass Alkalien ohne Einwirkung auf das Oel seien, und zu Trommsdorf[2]), nach welchem die alkoholische Lösung des Oeles nicht sauer reagiert, fand ich, dass die weingeistige Lösung desselben eine stark saure Reaktion aufweist. Dieser Gegensatz erklärt sich wohl dadurch, dass jene Forscher das Oel vor der Untersuchung rektifizierten, wobei wahrscheinlich die letzten, säurehaltigen Anteile in der Retorte verblieben. Vielleicht aber ist es auch erst durch die heutigen vervollkommneten Mittel der Technik ermöglicht, die sauren Anteile mit Wasserdampf überzutreiben.

Spez. Gew. bei 15° 0,914, bei 20° 0,911. Optisches Drehungsvermögen: $A_D = +0,88$ bei 15° im 2 cm-Rohr, $[\alpha]_D = 4,81$ bei 15°.

Das Oel beginnt bei gewöhnlichem Druck gegen 160° zu sieden. Um mich über die elementare Zusammensetzung, sowie über die Menge und Verteilung der sauerstoffhaltigen Anteile zu orientieren, zerlegte ich eine kleine Quantität des Oeles durch mehrfaches Fraktionieren in folgende Hauptanteile, welche analysiert wurden:

1. 160—165° siedend
2. 170—180° „
3. 245—255° „
4. 255—315° „

1.	0,2636 g	lieferten	0,8484 g	CO_2	und	0,2720 g	H_2O
2.	0,2000 „	„	0,6310 „	„	„	0,2040 „	„
3.	0,1382 „	„	0,4246 „	„	„	0,1424 „	„
4.	0,2432 „	„	0,7502 „	„	„	0,2440 „	„

	I.	II.	III.	IV.
C	87,78%	86,00%	83,78%	84,13%
H	11,46 „	11,33 „	11,45 „	11,15 „
O	0,76 „	2,67 „	4,77 „	4,72 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass Sauerstoff nur in geringer Menge vorhanden und auf die höher siedenden Anteile beschränkt ist.

a. Die freie Säure.

Zur Isolierung der freien Säure wurde das Oel mit der vierfachen Menge säurefreien Aethers verdünnt und zweimal mit je der zweieinhalbfachen Menge 2%iger Sodalösung anhaltend geschüttelt. Die vereinigten wässerigen Ausschüttelungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung ohne Anwendung künstlicher Wärme eingedunstet. Der Verdampfungsrückstand betrug nach dem Trocknen über Schwefelsäure

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1840, 35, S. 307.
[2]) Trommsdorf, Neues Journ. d. Pharm. 1833, 26, S. 138.

2,10% des Oeles. Er war gelblich, flüssig, beim Abkühlen auf 0° teilweise erstarrend; sein Geruch erinnert an Buttersäure.

Aus dem nur teilweisen Erstarren der Säure bei 0° schloss ich auf das Vorhandensein eines Gemisches.

Ein Teil des Säuregemisches wurde der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Der Hauptanteil ging bei 268—270° über, während der Rückstand nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

Das Destillat war flüssig, von gelblicher Farbe; es wurde im Kältegemisch dicklich und trübe, ohne zu erstarren. In wässeriger Kalilauge löste es sich leicht auf. Ich stellte eine vollständig neutrale Lösung des Kaliumsalzes her und fällte mit Silbernitratlösung. Der Niederschlag war weiss, käsig und lichtempfindlich. Bei 80° lässt sich das Silbersalz unzersetzt trocknen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{11}H_{19}O_2Ag$.

I. 0,2392 g Substanz lieferten 0,3940 g CO_2, 0,1406 g H_2O und 0,0885 g Ag
II. 0,2495 „ „ „ 0,4182 „ „ 0,1445 „ „ „ 0,0920 „ „
III. 0,3050 „ „ „ 0,5076 „ „ 0,1789 „ „ „ 0,1124 „ „

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_2Ag$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	45,33%	44,92%	45,71%	45,39%
H	6,53 „	6,53 „	6,43 „	6,52 „
Ag	37,11 „	36,99 „	36,87 „	36,85 „

Die prozentische Zusammensetzung entspricht somit der des undecylensauren Silbers.

Der Destillationsrückstand liess sich aus Aceton unter Eiskühlung umkrystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren hatte die Säure den Schmelzpunkt 57—58°.

Der Verdampfungsrückstand der Aceton-Mutterlauge war flüssig und begann nach mehrtägigem Stehen zu erstarren.

Sowohl aus der umkrystallisierten Säure, wie aus dem Rückstand der Mutterlauge wurden in gleicher Weise, wie oben beschrieben, die Silbersalze dargestellt und bei 80° getrocknet. Sie bildeten käsige Niederschläge, die sich beim Trocknen schwach bräunten.

Die Analysen ergaben für das Salz der umkrystallisierten Säure die Zusammensetzung des palmitinsauren Silbers, während das Silbersalz aus dem Rückstand der Mutterlauge Zahlen lieferte, welche für ein Gemisch der flüssigen und festen Säure sprachen.

Analyse des Silbersalzes der bei 57—58° schmelzenden Säure:
0,0965 g Substanz lieferten 0,1875 g CO_2, 0,0725 g H_2O u. 0,0284 g Ag.

Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$:		Gefunden:
C	52,89%	52,98%
H	8,26 „	8,35 „
Ag	29,75 „	29,43 „

Analyse des Silbersalzes aus dem Rückstand der Mutterlauge
0,2586 g Substanz lieferten 0,4748 g CO_2, 0,1655 g H_2O u. 0,0820 g Ag.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{11}H_{19}O_2Ag$:	$C_{16}H_{31}O_2Ag$:	
C	45,33 %	52,89 %	50,05 %
H	6,53 „	8,26 „	7,11 „
Ag	37,11 „	29,75 „	31,71 „

Durch diese Versuche ist ermittelt, dass in dem Säuregemisch neben einer in bedeutend überwiegender Menge vorhandenen ungesättigten Säure geringe Mengen einer gesättigten Säure vorliegen, von denen die erstere jedoch nicht ohne Verlust durch Destillation rein erhalten werden kann.

Trennung der Säuren mittels der Bleisalze.

Die noch verfügbare Hauptmenge des Säuregemisches wurde mit alkoholischer Kalilauge genau neutralisiert und die Lösung vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende Gemisch von Kali-Salzen wurde in Wasser gelöst und die erwärmte Lösung mit Bleiacetat gefällt. Nach dem Trocknen im Wasserbade wurden die Bleisalze der Behandlung mit Aether unterworfen. Das ätherunlösliche Bleisalz wurde mit überschüssiger Soda-Lösung bis zur völligen Umsetzung gekocht, und die Flüssigkeit vom gebildeten Bleikarbonat abfiltriert. Die so erhaltene Seifenlösung zeigte starke Neigung zum Gelatinieren. Sie wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Aethers war rein weiss und besass die charakteristische, krystallinische Form, in welcher auch Palmitinsäure, Stearinsäure und deren Verwandte nach dem Verdunsten ihrer ätherischen Lösungen hinterbleiben.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol schmolz die Säure bei 58°. Da sehr viel in den Laugen verblieb, war es leider nicht mehr möglich, mit der vorhandenen geringen Menge reiner Substanz eine Analyse auszuführen. Auf Grund der oben angegebenen, für das Silbersalz gefundenen Zahlen kann es jedoch als erwiesen gelten, dass Palmitinsäure vorliegt. Hiermit stimmt allerdings der Schmelzpunkt nicht überein; Palmitinsäure schmilzt um 4° höher. Ich schloss daraus, dass geringe Mengen einer andern Säure, aller Wahrscheinlichkeit nach Stearinsäure, der häufigen Begleiterin der Palmitinsäure, auch hier beigemengt sind.

Dafür, dass die Hauptmenge wirklich aus Palmitinsäure besteht, spricht folgender Versuch. Gleiche Teile der fraglichen Säure und Palmitinsäure wurden gemischt und der Schmelzpunkt des Gemisches genommen; er lag bei 59°, hatte sich also nur um 1° verändert. Eine fremde Säure hätte eine bedeutendere Verschiebung des Schmelzpunktes veranlasst.

Ferner stellte ich den Schmelzpunkt eines Gemisches von 20% Stearinsäure und 80% Palmitinsäure nach dem Umkrystallisieren desselben aus Aceton und Alkohol fest; derselbe lag bei 56—57°.

Die aus dem ätherunlöslichen Bleisalz abgeschiedene Säure dürfte daher aus einem Gemisch von annähernd 80% Palmitinsäure und 20% Stearinsäure bestehen. Die Analysenzahlen des Silbersalzes treffen auch auf ein solches Gemisch zu, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet für			Gefunden:
	palmitins. Silber:	stearins. Silber:	palmitins. S. 80%, stearins. S. 20%:	
C	52,89%	55,24%	53,36%	52,98%
H	8,26 „	8,25 „	8,40 „	8,35 „
Ag	29,75 „	27,64 „	29,33 „	29,43 „

Tabelle der Schmelzpunkte.
x = Säure aus dem Bleisalz.

x	x 50% Palmitins. 50%	Palmitins. 80% Stearins. 20%	Palmitins.	Stearinsäure
58°	59°	56—57°	62°	69°

Das ätherlösliche Bleisalz lieferte nach dem Zerlegen mehr als 90% des verarbeiteten Säuregemisches. Die so isolierte Säure war flüssig, von gelblicher Farbe, der Geruch buttersäuerähnlich.

Der Erstarrungspunkt liegt sehr niedrig; bei —15° fängt die Säure an, sich zu trüben und ist bei —18° noch nicht völlig erstarrt. Spez. Gewicht bei 20° 0,9324. Siedepunkt 270°.

Eine Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure gab auf $C_{11}H_{20}O_2$ zutreffende Zahlen, bestätigte also die mit dem Silbersalz des Destillats gewonnenen Resultate. Jedoch diese Analyse allein st nicht beweisend; denn Undecylensäure und Ricinolsäure haben annähernd dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie aus folgender Nebeneinanderstellung hervorgeht.

0,1509 g Substanz lieferten 0,3985 g CO_2 und 0,1452 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{11}H_{20}O_2$ (Undecylensäure):	$C_{18}H_{34}O_3$ (Ricinolsäure):	
C	71,74%	72,48%	72,02%
H	10,87 „	11,41 „	10,69 „

Undecylensäure entsteht nun neben Oenanthol durch Destillation von Ricinolsäure. Es konnten somit Zweifel auftauchen, ob nicht die, wie oben beschrieben, durch Destillation isolierte Säure erst durch den Destillationsprozess selbst entstanden sei aus einer der Ricinolsäure isomeren Verbindung, welche alsdann in dem aus dem Bleisalz erhaltenen

Körper vorliegen müsste. Die Analyse des Silbersalzes gab hierüber Aufschluss.

0,1895 g des Silbersalzes lieferten 0,0701 g Silber.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{11}H_{19}O_2Ag$ (undecylens. Silber):	$C_{18}H_{33}O_3Ag$ (Ricinols. Silber):	
Ag 37,11 %	22,42 %	36,99 %.

Auf Grund dieser Zahlen ist die durch Destillation erhaltene Säure ohne jeden Zweifel identisch mit der aus dem Bleisalz abgeschiedenen. Sie ist als ein Homologes der Acrylsäure mit 11 Kohlenstoffatomen zu betrachten, als eine Undecylensäure, welche mit der gewöhnlichen Undecylensäure jedoch nicht identisch ist, wie ich im Nachfolgenden erweisen werde.

Zunächst stelle ich einige physikalische Konstanten der Undecylensäure und der neuen, fortan von mir als Cascarillsäure bezeichneten Säure neben einander.

	Cascarillsäure	Undecylensäure
Schmelzpunkt. . . .	gegen —15°	+ 24,5° [1])
Spez. Gewicht. . . .	0,9324 (20°)	0,9102 (25°) [2])
Siedepunkt.	270° unzersetzt	295° zersetzt [1])

Diese Zahlen allein sprechen schon deutlich für die Verschiedenheit beider Säuren.

Verhalten gegen Brom.

Der ungesättigte Charakter der Cascarillsäure wird durch ihr Verhalten gegen Brom bestätigt. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt eine tropfenweise zugesetzte Brom-Schwefelkohlenstofflösung sogleich. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs war keine krystallinische Verbindung zu erhalten.

Undecylensäure liefert unter denselben Bedingungen ein bei 38° schmelzendes, gut krystallisierendes Bromid[3]).

Cascarillsäureamid. $C_{10}H_{19}CONH_2$.

Behufs Darstellung des Amides benutzte ich das von Ossian Aschan[4]) angegebene Verfahren zur Gewinnung des Undecylensäureamides mit einigen kleinen Modifikationen.

1 g der Säure wurde mit 0,8 g Phosphortrichlorid in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr 10 Minuten lang nicht ganz bis zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene Chlorid wurde in 10 ccm konzentrierte Ammoniakflüssigkeit unter guter Eiskühlung tropfenweise eingetragen. Es schied sich das Amid krystallinisch ab. Nach dem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI., 1412.
[2]) Siehe Beilstein, Undecylensäure.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XI., 1412.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2350.

Absaugen, Auswaschen mit Wasser und mehrmaligen Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist schmolz es bei 78°; nochmaliges Umkrystallisieren veränderte den Schmelzpunkt nicht.

0,1688 g Substanz lieferten 0,013212 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{19}CONH_2$:	Gefunden:
N 7,65 %	7,86 %.

Zur Kontrolle stellte ich unter denselben Bedingungen das Undecylensäureamid dar und fand seinen Schmelzpunkt bei 85°; nach Aschan liegt derselbe bei 84,5—85,5° [1]).

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Wichtig für die Charakterisierung der Cascarillsäure war es, ihr Verhalten bei der Oxydation zu ermitteln. Um jedoch genügend vorbereitet mit dahingehenden Versuchen an das verfügbare Material herantreten zu können, erschien es nötig, die bereits studierte Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Kaliumpermanganat auf Undecylensäure nachzuprüfen. Die entsprechenden Versuche führten nicht nur zur teilweisen Bestätigung der Litteraturangaben, sondern zeitigten auch einige neue und wichtige Resultate, worüber in besonderem Artikel berichtet werden soll.

Verhalten der Cascarillsäure gegen Oxydationsmittel.

Oxydation mit rauchender Salpetersäure.

5 g der Säure wurden vorsichtig, unter Kühlung durch Wasser, in 20 g rauchende Salpetersäure eingetragen, das Gemisch sehr allmählich auf 60° erwärmt und auf dieser Temperatur bis zum Aufhören der anfänglich sehr starken Gasentwicklung gehalten, was etwa drei Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten war das Reaktionsgemisch flüssig, erstarrte jedoch bei starker Abkühlung. Auf Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser schied sich ein schweres Oel ab, das durch Rühren mit dem Glasstab krystallisierte. Die gesammelten Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisiert; die Säure kam in schön atlasglänzenden Blättchen heraus, welche nach dem Trocknen bei 80° scharf bei 111° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt wurde durch erneutes Umkrystallisieren nicht verändert. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt kaum 20%. Ein Oxydationsversuch bei 0° zeitigte dieselben Resultate.

Die Analyse des Oxydationsproduktes ergab die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_4$.

I. 0,0779 g Substanz lieferten 0,1761 g CO_2 und 0,0586 g H_2O
II. 0,0832 „ „ „ 0,1888 „ „ „ 0,0620 „ „

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2350.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C 61,68%	61,64%	61,88%
H 8,41 „	8,36 „	8,28 „

Die Silberbestimmung des Silbersalzes der Säure ergab, dass auf ein Molekül Säure ein Molekül Silber entfällt, dieselbe somit zweibasisch ist.

0,1054 g Substanz lieferten 0,0530 g Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag 50,47%	50,28%.

Ein näherer Aufschluss über die Konstitution der Säure $C_{11}H_{18}O_4$ konnte bei der Geringfügigkeit des Materials leider nicht erbracht werden. Sie stellt eine ungesättigte 2 — basische Säure CO OH — C_9H_{16} — CO OH dar, entstanden aus der Cascarillsäure $C_{11}H_{20}O_2$ durch Austausch von 2 H-Atomen gegen 2 O-Atome ohne Aufspaltung der doppelten Bindung. Ihr ungesättigter Charakter wird durch das Verhalten gegen Kaliumpermanganat dokumentiert. Breitet man ein Pröbchen auf einem Uhrglas mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung aus, so werden die Säurepartikelchen nach einiger Zeit deutlich braungefärbt. In der Wärme tritt eine sehr starke Reduktion des Permanganats ein. Auf die Säure $C_{11}H_{20}O_2$ greift Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge ein, bei hoher Temperatur unter völliger Zertrümmerung des Moleküls.

Die Cascarillsäure unterscheidet sich somit in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten scharf von der isomeren Undecylensäure. Folgende Tabelle gestattet einen Ueberblick:

	Cascarillsäure	Undecylensäure
Schmelzpunkt	gegen —15°	+ 24,5°
Spezifisches Gewicht	0,9324 (20°)	0,9102 (25°)
Siedepunkt	270° (unzersetzt)	295° (zersetzt)
Verhalten gegen Brom	Entfärbt Brom, ohne ein krystallinisches Produkt zu liefern	Bildet ein bei 38° schmelzendes Bromid
Schmelzpunkt d. Amides	78°	85°
Oxydation m. rauchender Salpetersäure	Säure $C_{11}H_{18}O_4$ Schmelzpunkt 111°	Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ Schmelzpunkt 133°
Oxydation mit Kaliumpermanganat	Wird unter Zertrümmerung des Moleküls zu niederen Fettsäuren oxydiert	Sebacinsäure, Dioxyundecylsäure, i-k-Keto-oxy-Undecylsäure (s. folgenden Artikel!)

b. Das Phenol des Cascarillöls.

Die von der freien Säure befreite ätherische Lösung des Oeles wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und alsdann zweimal mit je der dreifachen Menge des verwendeten Oeles 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Nach der Trennung von der ätherischen Oellösung wurden die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten mit Aether gewaschen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine starke Trübung und kresolartiger Geruch bemerkbar machten. Durch Ausschütteln mit Aether ging das in Freiheit gesetzte Phenol in diesen über. Die ätherische Lösung wurde nach dem Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine dunkelbraune, dickliche Flüssigkeit von stark ausgeprägtem Kresolgeruch.

Die Menge des so isolierten rohen Phenoles betrug 0,30% des Oeles.

Aus der Analyse ging hervor, dass dasselbe noch sehr unrein war. Zwecks Reinigung wurde das Phenol daher in die Benzoylverbindung übergeführt.

Diese bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol derbe rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 71°.

Da der Schmelzpunkt des Benzo-p-Kresols ebenfalls bei 71° liegt, mischte ich gleiche Teile Benzo-p-Kresol und der zu untersuchenden Verbindung innig. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag bei 50°; somit war an deren Identität nicht zu denken. Von Benzoesäureestern anderer Phenole besitzt noch das Benzoyleugenol den Schmelzpunkt 71°[1]). Die Analyse ergab nun Zahlen, aus welchen sich thatsächlich die Formel des Benzoyleugenols berechnen lässt.

I. 0,0683 g Substanz lieferten 0,1893 g CO_2 und 0,0361 g H_2O
II. 0,0750 g „ „ 0,2076 g „ „ 0,0420 g „

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	76,12%	75,60%	75,49%
H	5,96 „	5,87 „	6,22 „

Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die berechnete Molekulargrösse. Sie wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit dem Beckmann'schen Apparat vorgenommen. Eine 2,198%ige Lösung in Benzol zeigte die Gefrierpunktserniedrigung von 0,430°.

$$M = C\frac{P}{t} = \frac{49 \cdot 2,198}{0,430} = 250,5.$$

Das Molekulargewicht der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ beträgt 268.

1) H. Thoms, Pharm. Zentralh. 32, 366.

Das aus der Benzoylverbindung abgeschiedene Phenol.

Die zur Molekulargewichtsbestimmung gebrauchte Lösung der Benzoylverbindung wurde durch Destillation vom Benzol befreit und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade verseift. Nach Verjagung des Alkohols wurde der verseifte Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Soda übersättigt, um alsdann mit Aether ausgeschüttelt zu werden. Der Verdampfungsrückstand des Aethers stellte das abgeschiedene reine Phenol dar. Dasselbe war flüssig, von gelblicher Farbe und zeigte keinen Kresolgeruch mehr, sondern roch ausgeprägt nach Eugenol. Es ist somit anzunehmen, dass neben Eugenol Spuren von Kresol vorhanden sind, welche die spezifischen Eigenschaften der Hauptmenge maskieren.

Analyse des freien Eugenols.

0,0935 g lieferten 0,0649 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C 73,17%	verunglückt
H 7,32 „	7,71%.

Ich nahm noch eine Siedepunktsbestimmung vor, welche ich jedoch mit dieser kleinen Menge nicht nach der üblichen Methode ausführen konnte, weshalb auf ein von Schleiermacher angegebenes Verfahren zurückgegriffen wurde[1]). Nach dieser Methode fand ich den Siedepunkt des Rohphenols bei 235°, als Mittel aus 4 Bestimmungen. Der Siedepunkt des Eugenols liegt nach Thoms[2]) bei 246°.

Die Hauptmenge des in dem Cascarillöl enthaltenen Phenols kann als Eugenol angesprochen werden.

c. Die Prüfung des Oeles auf Aldehyde und Ketone fiel negativ aus.

Infolge der Behandlung mit Natriumbisulfit hatte sich das Oel tief dunkel gefärbt, weshalb ich diesen Anteil von der weiteren Untersuchung ausschloss.

d. Weitere Aufarbeitung des von Säure und Phenol befreiten Oeles.

Aus der mittels Sodalösung und Kalilauge von Säure und Phenol befreiten ätherischen Lösung des Oeles wurde nach dem Waschen derselben mit destilliertem Wasser und dem Trocknen mit Natriumsulfat der Aether durch Destillation entfernt. Der Destillationsrückstand zeigte in Geruch und Farbe noch fast völlig die Eigenschaften des ursprünglichen Oeles.

---

1) B. 1891. S. 944.

2) Ber. d. pharm. Ges. I, 283.

Orientierende Versuche.

Prüfung auf veresterte Säuren oder veresterte Phenole.

Um die An- und Abwesenheit veresterter Säuren oder Phenole zu konstatieren, kochte ich 30 g des von Aether befreiten Oeles mit 150 g 2%iger alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflusskühler und destillierte alsdann den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Das Destillat trübte sich stark beim Vermischen mit Wasser und besass einen sehr angenehmen Geruch; daher mischte ich den Kolbeninhalt so oft mit Alkohol, um denselben wieder abzudestillieren, bis das Destillat beim Vermischen mit Wasser nur noch opalisierte.

Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Aether vom Unverseiften befreit, die klare wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Soda übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, dann wieder angesäuert und nochmals ausgeschüttelt. Aus beiden ätherischen Ausschüttelungen liessen sich nur Spuren schmieriger Substanz isolieren; es waren somit weder nennenswerte Mengen einer veresterten Säure noch eines veresterten Phenols vorhanden.

Der mit Alkohol übergetriebene Anteil war farblos, roch sehr angenehm, siedete zwischen 160 und 170^0 und erwies sich als ein Terpengemisch.

Der unverseift gebliebene und nicht mit Alkohol übergetriebene Anteil wurde in der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Aether befreit und der fraktionierten Destillation unterworfen (s. weiter unten!)

Abtreiben der Terpene mit Alkohol.

Wie aus obigen Vorarbeiten erhellt, hatte ich auf Ester keine Rücksicht zu nehmen, und wandte ich mich daher alsbald der Isolierung der Terpene zu. Zu diesem Zweck machte ich mir die obige Beobachtung nutzbar, dass die Terpene mit Alkohol überdestillierbar sind, und so von den höher siedenden Bestandteilen des Cascarillöles getrennt werden können. Diese Methode ist, ob in allen Fällen, müssten entsprechende Versuche ergeben, geeignet, die einfachen Terpene von den höher siedenden Sesquiterpenen und sauerstoffhaltigen Körpern auf bequemen Wege zu trennen; man erspart so zum Teil das überaus lästige und zeitraubende Fraktionieren.

Das säure- und phenolfreie Oel wurde so oft mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt und dieser im Wasserbade aus einem gewöhnlichen Kolben mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler wieder abdestilliert, bis das Destillat sich mit Wasser nur noch schwach trübte. Aus den vereinigten Destillaten wurde durch Mischen derselben mit

dem mehrfachen Volumen Wasser das Terpengemisch abgeschieden und im Scheidetrichter von der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit getrennt. Durch Destillation der letzteren mit Wasserdampf und erneute Behandlung des Destillates in der oben angegebenen Weise liessen sich noch weitere, jedoch sehr geringe Mengen isolieren.

Das so erhaltene Terpengemisch war nach dem Trocknen mit Natriumsulfat klar und wasserhell, von angenehmem Geruche; die Menge betrug 32% des verarbeiteten Oeles. Der Siedepunkt lag gegen 160°, $\alpha_D = - 0,36$ bei 15° im 2 cm-Rohr.

I. 0,1684 g lieferten 0,5388 g CO_2 und 0,1728 g H_2O
II. 0,1284 g „ 0,4026 g „ „ 0,1275 g „

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{18}$:	I.	II.
C	88,24%	87,00%	87,23%	87,98%
H	11,76 „	13,00 „	11,40 „	11,35 „

Fraktionierung des Terpengemisches.

Durch sehr lange fortgesetztes Fraktionieren im luftverdünnten Raum gelang es mir, das Terpengemisch in zwei ziemlich konstant siedende Anteile zu zerlegen.

Fraktion I 90—95° } bei 100 mm Druck.
„ II 105—110° }

Fraktion I machte, unter Berücksichtigung der beim Fraktionieren unvermeidlichen Verluste, etwa 1/3, Fraktion II 2/3 des Terpengemisches aus.

Fraktion I des Terpengemisches.

Der Körper ist von angenehmem, etwas an Pinen erinnerndem Geruch. Spez. Gew. bei 20° = 0,845. $\alpha_D = + 2,11$ bei 21° im 10 cm-Rohr also $[\alpha]_D = + 2,49$ bei 21°. Sdp. 90—95° bei 100 mm Druck. Sdp. 155—157° bei 760 mm Druck.

Nach der Analyse hat der Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und ist demnach ein Terpen.

I. 0,1306 g Substanz lieferten 0,4192 g CO_2 und 0,1366 g H_2O
II. 0,1080 g „ „ 0,3490 g „ „ 0,1120 g „

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}$:	I.	II.
C	88,24%	87,54%	88,13%
H	11,76 „	11,62 „	11,48 „

Siedepunkt und spezifisches Gewicht dieses Terpens liegen nahe denen des Pinens, welches bei 155° siedet und das spezifische Gewicht 0,858 bei 20° besitzt. Aus dem chemischen Verhalten jedoch geht hervor, dass der Körper nicht mit Pinen identisch ist.

Versuche zur Darstellung des Chlorhydrats. $C_{10}H_{16}HCl$.

1. Durch Sättigen mit HCl-Gas.

In 5 g des Terpens wurde unter Eiskühlung und absolutem Abschluss von Feuchtigkeit 5 Stunden lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsproduckt war flüssig und dunkel gefärbt, zum Teil verharzt, selbst durch längeres Stehenlassen war es nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Pinen liefert unter denselben Bedingungen, wie ich mich durch einen Kontrollversuch überzeugte, das bei 125° schmelzende Pinenmonochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$.

Das Salzsäureprodukt des Terpens aus dem Cascarillöl wurde mit Wasser gewaschen, in ätherischer Lösung getrocknet, vom Aether befreit und ein Versuch gemacht, dasselbe durch Destillation zu reinigen. Dieser Versuch misslang, weil sich beim Erhitzen Salzsäure abspaltete. Es war also nach diesem Verfahren kein zur Analyse geeignetes Produkt zu erhalten.

2. Durch Behandlung mit Eisessig-Chlorwassserstoff.

Als ein geeignetes Verfahren, das Chlorhydrat rein zu erhalten, erwies sich die Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff, das heisst Eisessig, welcher unter Kühlung mit Chlorwasserstoff völlig gesättigt ist. 25 g desselben wurden in einem Glasstöpselgläschen mit 5 g des Terpens überschichtet, das Glas gut verschlossen und in den Eisschrank gestellt. Nach ca. 24 Stunden war völlige Mischung eingetreten, nach weiterem 3tägigem Stehen hatte sich das in dem Gemisch unlösliche Chlorhydrat an der Oberfläche abgeschieden. Es wurde im Scheidetrichter vom Eisessig getrennt, vielfach mit Wasser gewaschen, in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und vom Aether befreit.

Das so dargestellte Chlorhydrat bildet eine hellbräunliche Flüssigkeit von kampherartigem Geruch. Die Analyse ergab, dass ein Molekül HCl angelagert worden, also eine dem Pinenmonochlorhydrat analoge Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$ entstanden ist.

0,1300 g lieferten 0,1110 g AgCl, entsprechend 0,0275 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}HCl$:	Gefunden:
Cl 20,58%	21,15%.

Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$.

Die Bromierung ergab, dass das Terpen 2 Atome Brom addiert und daher zur Gruppe des Pinens und Camphens gehört. Es tritt jedoch leicht eine Ueberbromierung ein.

Der durch vorsichtiges Bromieren erhaltene Körper bildet eine

ölige, schwere Flüssigkeit und ist völlig farblos. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$.

0,1592 g lieferten 0,2052 g AgBr entsprechend 0,0873 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$:	Gefunden:
Br 54,05 %	54,77 %.

Das Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$.

Zur Darstellung desselben verwendete ich 6 g Terpen, 6 g Amylnitrit, 6 g Eisessig, welches Gemisch unter guter Kühlung nach und nach mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 versetzt wurde. Die nach mehrstündigem Stehen erscheinende Krystallisation wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildete sie ein rein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 91—92°. Bei 500facher Vergrösserung waren Bündel von nadelförmigen Krystallen zu erkennen. Der Körper färbte sich nach kurzer Aufbewahrung gelb bis rot, die Ausbeute betrug nur gegen 10%.

Zur Kontrolle stellte ich mir aus rektifiziertem Terpentinöl die analoge Verbindung des Pinens dar. Dieselbe schmolz bei 102° (nach den Angaben der Litteratur bei 103°) und zeigte schon dem blossen Auge sichtbare deutlich krystallinische Struktur. Unter dem Mikroskop betrachtet, erwies sich die Krystallform als völlig abweichend von der obigen; es zeigten sich rhombische Blättchen oder Bruchteile solcher.

Das Nitrolpiperid $C_{10}H_{16}<^{NO}_{NC_5H_{10}}$.

Das krystallinisch abgeschiedene Nitrolpiperid liess sich nach dem Absaugen und Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und schmolz bei 112°. Wegen seiner ausserordentlichen Zersetzlichkeit ist es nicht zur Analyse geeignet.

Pinennitrolpiperid schmilzt bei 118—119°.

Fraktion II des Terpengemisches.

Die zweite Fraktion des mit Alkohol übergetriebenen Terpengemisches zeigte den charakteristischen Geruch des Limonens. Spez. Gew. bei 20° = 0,851. A_D = — 3,35 bei 22° im 10 cm-Rohr also $[\alpha]_D$ = — 3,94 bei 22°. Siedepunkt 105—110° bei 100 mm Druck, Siedepunkt 170—173° bei 760 mm Druck.

Die Analysenzahlen liessen sich aber nicht mit der Formel $C_{10}H_{16}$ in Einklang bringen, auch war das gefundene spezifische Gewicht zu hoch (Limonen bei 20° 0,846). Es lag die Vermutung nahe, dass es sich hier um das Gemisch eines Terpens wahrscheinlich Limonen, mit dem schon häufig in ätherischen Oelen angetroffenen Cymol handele. Meine Analysen stimmen gut auf ein Gemisch von etwa 60% Cymol und 40% Limonen.

I. 0,1124 g lieferten 0,3656 g CO_2 und 0,1112 g H_2O
II. 0,1613 g „ 0,5258 g „ „ 0,1614 g „

	Berechnet für:			Gefunden:	
	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{16}$	$\begin{cases} C_{10}H_{14}\ 60\% \\ C_{10}H_{16}\ 40\% \end{cases}$	I.	II.
C	89,56 %	88,24 %	89,03 %	88,70 %	88,90 %
H	10,44 „	11,76 „	10,97 „	10,99 „	11,12 „

Cymol siedet bei 175°, ebenso wie Limonen; eine Trennung dieser beiden Körper durch fraktionierte Destillation ist somit ausgeschlossen. Ich musste infolgedessen mich darauf beschränken, eine Charakterisierung des Terpens zu versuchen und das Cymol nachzuweisen.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff.

Durch die Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff, wie ich sie bei Fraktion I angegeben habe, erhielt ich eine sehr geringe Menge eines flüssigen Additionsproduktes, welches in derselben Weise, wie dort angegeben, gereinigt wurde. Aus der geringen Ausbeute ist schon auf das Vorhandensein eines kleinen Prozentsatzes von Terpen zu schliessen.

Das Chlorhydrat war hellbräunlich, flüssig und roch angenehm. In reinem Zustande hat es offenbar die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}HCl$; die Analyse ergab einen etwas zu hohen Chlorgehalt, was bei der Darstellung aus einem Gemisch und der Schwierigkeit einer Reinigung nicht weiter auffällig ist.

Analyse.

0,1146 g lieferten 0,1168 g AgCl, entsprechend 0,0281 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}HCl$:	Gefunden:
Cl 20,58 %	24,65 %.

Limonenmonochlorhydrat ist ebenfalls ein Oel.

Verhalten gegen Brom.

Das Bromadditionsprodukt bildet ein farbloses, schweres, aromatisch riechendes Oel. Aus seiner Zusammensetzung geht hervor, dass das Ausgangsprodukt kein reines Terpen ist, denn es erreichte nicht einmal den für 2 aufgenommene Brom-Atome nötigen Brom-Gehalt.

Nachweis des Cymols.

Darstellung des cymolsulfosauren Baryums.

Für das Cymol charakteristisch ist das cymolsulfosaure Baryum $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, welches in glänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen krystallisiert und sein Krystallwasser bei 100° völlig verliert. Es gelang mir auf folgende Weise, diesen charakteristischen Körper aus der Fraktion II zu isolieren.

5 g der Fraktion wurden mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden lang im Dampfbade erwärmt und nach dem Erkalten vorsichtig in 400 ccm Wasser gegossen. Die bräunlich gefärbte Lösung wurde nach dem völligen Neutralisieren mit Baryumkarbonat filtriert und auf 20 ccm eingedampft. In der Kälte schieden sich Krystallwarzen ab, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen herauskamen. Diese wurden auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des cymolsulfosauren Baryums.

0,1644 g verloren durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,0140 g Wasser.

Dieselbe Substanz lieferte 0,0636 g $BaSO_4$ = 0,0371 g Ba.

Berechnet auf $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3 H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,75 %	8,46 %
Ba	22,20 „	22,56 „

Oxydation.

Cymol liefert bei der energischen Oxydation mit Kaliumpermanganat die bei 155—156° schmelzende p-Oxyisopropylbenzoësäure[1]).

4 g der Fraktion wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 360 g Wasser 12 Stunden lang auf dem Dampfbade in einem Kolben mit Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln erwärmt. Nach dem Entfärben des erkalteten Reaktionsgemisches mit Natriumbisulfit wurde dasselbe filtriert, zur Trockne eingedampft, und der Salzrückstand ½ Stunde lang mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nimmt das Kaliumsalz der Säure auf. Der Verdampfungsrückstand des heiss filtrierten Alkohols wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten die schön krystallisierende Säure; sie schmolz bei 153—154°, nach dem Umkrystallisieren bei 155°, war also mit dem Oxydationsprodukt des Cymols, welches bei 155—156° schmelzen soll, identisch.

Untersuchungen der von den einfachen Terpenen befreiten hochsiedenden Anteile des Oeles.

Das von den einfachen Terpenen und dem Cymol durch Destillation mit Alkohol befreite Oel wurde der fraktionierten Destillation bei 100 mm Druck unterworfen. Hierbei erhielt ich noch eine sehr geringe Menge der niedrig siedenden Terpene. Durch äusserst mühsames und sehr lange fortgesetztes Fraktionieren gelang es mir, folgende konstant siedenden Anteile zu isolieren:

---

1) Liebig's Annalen 264 (1891) 10.

1. 178—181° }
2. 185—190° } bei 100 mm Druck.
3. 210—220° }

No. 1 und 3 machten je etwa 1/6, No. 2 die Hälfte des terpenfreien Oeles aus, in dem Kolben verblieb ein sehr dickflüssiger Anteil.

Fraktion 1.

Fraktion 1 ist hellgelb, vom Geruch des Cascarillöles. Spez. Gew. bei 20° 0,911. $\alpha_D = + 21,40$ im 10 cm-Rohr bei 22°, $[\alpha]_D = + 23,49$ bei 22°. Sdp. = 178—181° bei 100 mm Druck = 255—257° bei mittlerem Luftdruck.

Siedepunkt und spezifisches Gewicht sprechen dafür, dass der Körper ein Sesquiterpen ist[1]).

Die Analyse ergab wenig gut stimmende Zahlen, offenbar infolge eines Sauerstoffgehaltes, welcher durch das häufige Fraktionieren aufgenommen wird, trotz der Anwendung des Vakuums.

Analyse.

0,0974 g lieferten 0,3090 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,24 %	86,52 %
H	11,76 „	11,38 „

Zwei Versuche, den Körper vom Sauerstoffgehalt zu befreien, misslangen. Es glückt mir weder ein Chlorhydrat, noch ein analysenreines Bromid oder ein Nitrosochlorid zu erhalten.

Fraktion 2.

Fraktion 2 ist hellgelb und vom Geruche des Cascarillöles. Spez. Gew. bei 20° 0,924. $\alpha_D = + 6,80$ im 10 cm-Rohr bei 24°, $[\alpha]_D = + 7,36$ bei 24°. Sdp. 185—190° bei 100 mm Druck, 260—265° bei 760 mm Druck.

Dieser Körper macht den Hauptanteil des Cascarillöles aus. Er ist nach Siedepunkt und spezifischem Gewicht ein Sesquiterpen. Auch hier ergab die Analyse eine Verunreinigung durch anhaftenden Sauerstoff.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmann'schen Apparate nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen.

Eine 1,72 %ige Lösung in Eisessig zeigte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,345°.

$$M = C\frac{p}{t} = \frac{39 \cdot 1,72}{0,345} = 195.$$

Das Molekulargewicht der Formel $C_{15}H_{24}$ beträgt 204.

Fraktion 1 wie Fraktion 2 sind auf Grund meiner Untersuchungen zweifellos als allerdings noch unreine Sesquiterpene zu betrachten. Diese völlig zu reinigen und zu charakterisieren resp. zu identifizieren ist nach dem heutigen Stande der Kenntnis der Terpene noch unmöglich. Nach ihren Eigenschaften, welche von denen der bekannteren Sesquiterpene abweichen, ist anzunehmen, dass sie sich später vielleicht als neue,

---

1) Jahresber. d. Chem. u. Pharm. 1872, S. 450.

dem Cascarillöl eigentümliche Körper erweisen werden; möglicherweise sind sie auch mit einem oder dem anderen der zahllosen, teils benannten, teils unbenannten, aber noch wenig charakterisierten Sesquiterpene identisch.

Fraktion 3.

Fraktion 3 stellt ein schön sattgrün gefärbtes Oel von angenehmem Geruch dar. Spez. Gew. bei 20° 0,977. α_D bei 24° im 2 cm-Rohr = —1,45, $[\alpha]_D$ = —7,30 bei 24°. Sdp. 210—220° bei 100 mm Druck, 280—290° bei 760 mm Druck.

Der Körper erstarrt auch bei sehr starker Abkühlung nicht, sondern wird nur ausserordentlich dickflüssig.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$.

I. 0,1494 g Substanz lieferten 0,4514 g CO_2 und 0,1448 g H_2O
II. 0,0962 „ „ „ 0,2890 „ „ „ 0,0917 „ „

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{15}H_{26}O$	$C_{15}H_{24}O$	I.	II.
C	81,08	81,81	82,41 %	81,93 %
H	11,71	10,91	10,77 „	10,59 „

Der Körper lässt sich acetylieren und benzoylieren, erweist sich demnach als ein Alkohol. Aus den Analysen geht hervor, dass hier ein von den gewöhnlichen Sesquiterpenalkoholen verschiedener Körper vorliegt.

Acetylierung.

2 g wurden in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 g geschmolzenem Natriumacetat 3 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm Wasser im Dampfbade bis zur völligen Zerstörung des Essigsäureanhydrids erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Eindunsten im Vakuum eine bräunliche, dickliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch. Eine Reinigung durch Destillation war bei der kleinen, verfügbaren Menge ausgeschlossen, auch war bei dem hohen Siedepunkt eine Zersetzung zu befürchten.

I. 0,0824 g Substanz lieferten 0,2382 g CO_2 und 0,0713 g H_2O.
II. 0,0993 g „ „ 0,2870 g „ „ 0,0855 g „

	Berechnet für:			Gefunden:	
	$C_{15}H_{24}O$	$C_{15}H_{25}O\,CO\,CH_3$	$C_{15}H_{23}O\,CO\,CH_3$	I.	II.
C	81,81 %	77,27 %	77,86 %	78,80 %	78,82 %
H	10,91 „	10,61 „	9,92 „	9,61 „	9,56 „

Auch die gefundene Acetylzahl spricht für eine fast völlige Acetylierung:

1,6069 g Substanz brauchten zur Verseifung 0,3005 g KOH, entsprechend 0,3220 g CH_3COOH.

	Berechnet für $C_{17}H_{26}O_2$:	Gefunden:
Acetylzahl	214	187
Essigsäure	22,90 %	20,04 %.

Benzoylierung.

2 g des Alkohols wurden mit 3 g Benzoesäureanhydrid im Einschmelzrohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt und das Reaktionsprodukt oft und anhaltend mit 2%iger Natriumkarbonatlösung bis zur völligen

Entfernung überschüssigen Benzoesäureanhydrids geschüttelt. Alsdann wurde das Produkt mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat entwässert. Der Verdampfungsrückstand des Aethers stellte ein dickes Oel von lieblichem Geruch dar.

0,1629 g Substanz lieferten 0,4822 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.

	Berechnet für:			Gefunden:
	$C_{15}H_{24}O$	$C_{15}H_{25}O\,CO\,C_6H_5$	$C_{15}H_{23}O\,CO\,C_6H_5$	
C	81,81%	80,98%	81,48%	80,74%
H	10,91 „	9,20 „	8,64 „	8,35 „

Die mit dem Alkohol vorgenommenen Reduktions- und Oxydationsversuche lieferten negative Resultate.

Die prozentische Zusammensetzung des Cascarillöls.

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten Untersuchungsergebnisse lässt sich die prozentische Zusammensetzung, wie folgt, ausdrücken:

Freie Säure 2,10%.	
Cascarillsäure $C_{11}H_{20}O_2$ (Sdp. 268—270°)	2,00%
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	0,08 „
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	0,02 „
Eugenol $C_{10}H_{14}O_2$ (nebst Spuren von Kresol)	0,30 „
Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 155—157°	10,00 „
Links-Limonen	8,80 „
Cymol	13,20 „
Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom Siedepunkt 255—257°	10,50 „
„ $C_{15}H_{24}$ „ „ 260—265°	33,00 „
Alkohol $C_{15}H_{23}OH$	11,00 „
Hochsiedende, sauerstoffhaltige Anteile	10,00 „
Harz	1,10 „
	100,00%

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Von H. Thoms.

Zur Kenntnis der Undecylensäure.

Von H. Thoms und G. Fendler.

Die zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen nötige Undecylensäure wurde nach den Angaben von Krafft[1]) durch Destillation von Ricinusöl dargestellt. Durch mehrfaches Fraktionieren gereinigt, siedete die Säure bei 165—166° unter 15 mm Druck und schmolz bei 24°.

Das Verhalten der Undecylensäure bei der Oxydation schien uns eines eingehenderen Studiums würdig zu sein, da die hierüber vorliegenden Arbeiten gewisse Lücken offen lassen. Diese auszufüllen erwies sich aus dem Grunde notwendig, weil es galt festzustellen, ob die von dem einen von uns (G. F.) im Cascarillöl aufgefundene ungesättigte Säure identisch oder isomer mit der Undecylensäure ist.

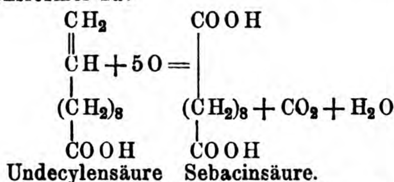
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 2034.

Wie in dem Fendler'schen Artikel über das Cascarillöl mitgeteilt wurde, ist das letztere der Fall.

Oxydation von Undecylensäure mit rauchender Salpetersäure.

Den ersten Oxydationsversuch mit der Undecylensäure nahm Becker[1]) vor. Er löste die Säure in dem 3—4 fachen ihres Gewichts rauchender Salpetersäure und erwärmte das Gemisch auf 60°. Aus dem Reaktionsprodukt isolierte er Sebacinsäure.

Auf Grund dieses Verhaltens schreibt man der Undecylensäure folgende Konstitutionsformel zu:



Undecylensäure Sebacinsäure.

Unsere eigenen Versuche bestätigten die Angaben Beckers. Indessen fanden wir auch, dass derselbe Prozess schon bei 0° vor sich geht. Die hierbei erhaltene Säure schmolz bei 131—132° und gab folgende Analysenzahlen:

0,0754 g lieferten 0,1656 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 59,41 %	59,90 %
H 8,91 „	8,84 „

Oxydation der Undecylensäure mit überschüssigem Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur.

Hazura und Grüssner[2]) geben an: „Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Undecylensäure mit der Lösung von Kaliumpermanganat entsteht Dioxyundecylsäure".

Das von diesen Autoren eingeschlagene Verfahren ist folgendes: 30 g Undecylensäure werden mit 36 ccm Kalilauge von der Dichte 1,27 verseift; die Seife wird in 2 *l* Wasser gelöst und mit 2 *l* 1½%iger Kaliumpermaganatlösung versetzt. Nach 10 Minuten lässt man zu dem Gemenge so lange schweflige Säure zufliessen, bis aller Braunstein gelöst und überschüssiges Kaliumpermaganat reduziert ist. Nach dem Einengen der sauren Lösung kommt das Oxydationsprodukt heraus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Nach diesen Angaben oxydierten wir 10 g Undecylensäure. Das durch Einengen der Flüssigkeit auf ca. 300 ccm ausgeschiedene Oxydationsprodukt schmolz nach dem Trocknen schon bei 60° unvollständig, also bedeutend unterhalb des von jenen Autoren für Dioxyundecylsäure angegebenen Schmelzpunktes 85—86°. Es lag also anscheinend ein Gemenge vor. Zur Trennung erwies sich die Behandlung mit heissem Benzol am geeignetsten. Dieses nimmt aus dem Gemisch die Hauptmenge einer Säure auf, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 87—88° wenig scharf schmilzt und nach der Analyse Dioxyundecylsäure darstellt.

I. 0,1154 g Substanz lieferten 0,2549 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.
II. 0,1297 g „ „ 0,2870 g „ „ 0,1156 g „

1) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1412.
2) Monatshefte f. Chemie 9, 950.

	Berechnet für $C_{11}H_{22}O_4$:	Gefunden: I.	II.
CH_2OH | $CHOH$	C 60,55%	60,24%	60,35%
| $(CH_2)_8$ | $COOH$	H 10,09 „	9,67 „	9,90 „

Der vom Benzol ungelöste Anteil schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 130° und erwies sich als Sebacinsäure.

0,1048 g lieferten 0,2293 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 59,41%	59,67%
H 8,91 „	9,34 „

Diese macht den Hauptanteil des Oxydationsproduktes aus, die Ausbeute an Dioxyundecylsäure ist sehr gering.

Unter obigen Bedingungen entsteht somit neben Sebacinsäure, welche Hazura und Grüssner übersehen haben, Dioxyundecylsäure in sehr geringer Ausbeute. Es lag daher nahe, durch gemilderte Oxydation eine grössere Ausbeute anzustreben. Das hierbei erhaltene Resultat war jedoch ein unerwartetes.

Oxydation von Undecylensäure mit der äquimolekularen Menge Kaliumpermanganat bei 0°.

5 g Undecylensäure wurden in 500 g Wasser mittels überschüssigen Natriumkarbonats in Lösung gebracht und unter Eiskühlung bei stetem Umrühren sehr allmählich mit einer Lösung von 4,3 g Kaliumpermanganat (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) in 250 g Wasser versetzt. Die Permanganatlösung entfärbte sich sofort. Das Filtrat vom Braunstein wurde auf ca. 100 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wurde aus Wasser umkrystallisiert. Das Produkt schmolz höher als 100° und der Schmelzpunkt liess sich durch wiederholtes Umkrystallisieren hinaufrücken.

Aus den Mutterlaugen schied sich bei längerem Stehen eine Säure in Form von Kügelchen ab, welche bei ca. 90° schmolz.

Der mehrmals umkrystallisierte Hauptanteil löste sich in heissem Benzol, aus welchem sich beim Erkalten die grösste Menge wieder abschied. Diese schwerer lösliche Säure schmolz gegen 126°, der Verdampfungsrückstand aus dem Benzol gegen 90°.

Nach diesem orientierenden Versuche oxydierten wir 10 g Undecylensäure unter genau denselben Bedingungen. Diesmal wurde jedoch das durch Ausschütteln mit Aether isolierte Oxydationsprodukt mit 1000 g Wasser (100,0 auf 1 g Undecylensäure) übergossen und auf dem Dampfbade bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Filtrieren und Erkalten schied sich ein flockiger Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 131° schmolz und sich als Sebacinsäure erwies.

Die wässerige Lösung, aus welcher die Sebacinsäure herauskrystallisiert war, schied, auf $^1/_6$ ihres Volumens eingeengt, nach dem Erkalten eine reichliche Menge krystallisierter Säure aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser nach dem Trocknen im Exsiccator bei 86° schmolz.

Die Analysen sprachen jedoch nicht für die Identität mit Dioxyundecylsäure.

I. 0,0800 g Substanz lieferten	0,1775 g CO_2	und	0,0660 g H_2O.		
II. 0,0968 g „ „	0,2138 g „	„	0,0780 g „		
III. 0,1168 g „ „	0,2598 g „	„	0,0960 g „		
Berechnet für Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{22}O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	60,55%	60,55%	60,24%	60,66%	
H	10,09 „	9,16 „	8,95 „	9,13 „	

Es lag also offenbar eine Säure mit niedrigerem Wasserstoffgehalt vor.

Ehe wir an eine weitere Untersuchung dieser Säure gingen, stellten wir uns zunächst eine grössere Menge derselben dar, und zwar konnten wir jetzt das Oxydations- und Reinigungsverfahren auf Grund der gewonnenen Erfahrungen rationeller gestalten. Wir setzten die angewandte Kaliumpermanganatmenge noch herab und erzielten so zwar nur eine unvollständige Oxydation der Undecylensäure, dafür aber eine reiche Ausbeute der neuen Säure, während die Menge der nebenbei entstehenden Sebacinsäure sehr gering war.

Wir machten nun die Beobachtung, dass die bei 60° getrocknete Säure beim Erhitzen bis zum Schmelzen noch Wasser abgiebt und nach dem Erkalten zu einer spröden Masse erstarrt, welche bei 90° zu schmelzen beginnt und erst bei 102—103° völlig geschmolzen ist. Der Verlust an Wasser beträgt beim Erhitzen auf 90—100° bis zur Gewichtskonstanz 0,86 %. Sie bildet alsdann nach dem Erkalten eine gelblich-weisse, glasartig spröde, amorphe Masse, welcher nach der Analyse die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ zukommt.

I. 0,1211 g Substanz lieferten	0,2714 g CO_2	und	0,0994 g H_2O.		
II. 0,0972 g „ „	0,2194 g „	„	0,0798 g „		
III. 0,1082 g „ „	0,2432 g „	„	0,0886 g „		
Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	61,11%	61,12%	61,56%	61,30%	
H	9,26 „	9,11 „	9,12 „	9,09 „	

Es liegt demnach ein höheres Oxydationsprodukt der Undecylensäure vor, als es die Dioxyundecylsäure ist, eine Dioxyundecylsäure, welcher zwei Wasserstoffatome entzogen sind. Die Säure erwies sich als einbasisch.

Schwierig war es, ein für die Analyse geeignetes Salz zu finden. Die neutrale, mittels Natriumhydroxyd oder Ammoniak hergestellte wässerige Lösung der Säure giebt mit Baryum-, Calcium-, Strontium-, Magnesiumsalzen keine Fällungen, wohl aber mit den Salzen des Silbers, Bleis, Kupfers und Zinks. Von den Salzen erwies sich das Kaliumsalz als zur Analyse geeignet. Dasselbe ist in Alkohol unlöslich. Neutralisiert man die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich das Salz fast quantitativ in harten, weissen, prismatischen Mikrokrystallen ab; dieselben zersetzen sich erst bei einer Temperatur von über 200°, ohne zu schmelzen.

Kaliumbestimmung.

0,1364 g Substanz lieferten 0,0487 g K_2SO_4 = 0,0263 g K_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_4K$:	Gefunden:
K_2O 18,50%	19,30%.

Ein Teil des Kaliumsalzes wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und die ausgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen. Sie krystallisierte aus dem langsam verdunstenden Aether in Aggregaten von kleinen Nädelchen und hatte denselben Schmelzpunkt vor und nach dem Entwässern, wie oben angegeben. Die geschmolzene Säure hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_4$, es wurden somit die früher gewonnenen Resultate bestätigt.

0,0877 g Substanz lieferten 0,1966 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	61,11%	61,14%
H	9,26 „	9,15 „

Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung und gegen Fehling'sche Lösung.

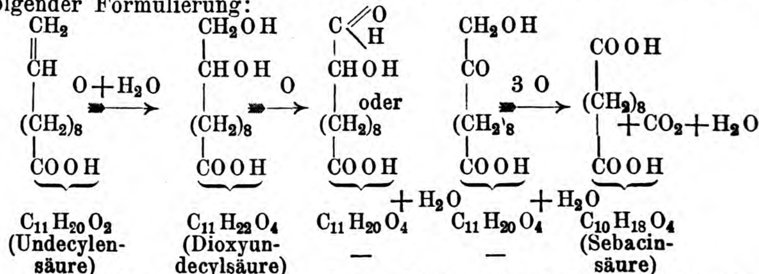
Durch die ausserordentliche Zersetzlichkeit des Silbersalzes aufmerksam geworden, prüften wir das Verhalten der Säure gegen ammoniakalische Silberlösung.

Einige Centigramm wurden in 1 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung mit 3 ccm Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Natronlauge, sowie einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt; schon beim Stehen in der Kälte trat Reduktion, beim Erwärmen Spiegelbildung ein.

Fehling'sche Lösung wurde beim schwachen Erwärmen ebenfalls stark reduziert.

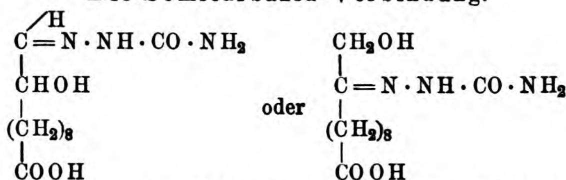
Ueber die Konstitution der Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

Die Säure ist entweder eine Aldehyd- oder Ketonsäure. Die successive Oxydation der Undecylensäure gestaltet sich somit im Sinne folgender Formulierung:



Auffällig ist es, dass dieses höhere Oxydationsprodukt unter milderen Bedingungen entsteht als die Dioxyundecylsäure. Vielleicht lässt sich der Vorgang so erklären, dass diese Säure durch das von Hazura und Grüssner angewandte überschüssige Kaliumpermanganat sofort weiter zu Sebacinsäure oxydiert wird, während die Dioxyundecylsäure nur nebenher in kleiner Menge entsteht, wofür die unter jenen Bedingungen erhaltene sehr geringe Ausbeute an Dioxyundecylsäure spricht. Wahrscheinlich entsteht diese auch bei 0° nebenher und befindet sich in den von uns nicht näher untersuchten Mutterlaugen. Die Vermutung, dass die von Hazura zur Entfärbung des Kaliumpermanganats angewandte schweflige Säure einen Einfluss auf die Entstehung der Dioxyundecylsäure in der Weise hätte, dass sie die vorerst gebildete Säure $C_{11}H_{20}O_4$ zu $C_{11}H_{22}O_4$ reduziert, bestätigte sich auf Grund dahingehender Versuche nicht.

Die Semicarbazid-Verbindung.



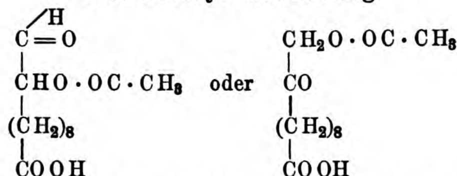
Zum Beweise des Aldehyd- resp. Ketoncharakters der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ stellten wir die Semicarbazid-Verbindung dar.

Die Säure wurde in verdünnter wässeriger Kalilauge gelöst und und in der Siedehitze mit überschüssigem Semicarbazid-Chlorhydrat versetzt; nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde das Gemisch in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, worauf die Verbindung sich flockig abschied. Sie wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert und bildete alsdann Flocken, welche sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Kryställchen bestehend erweisen. Vor dem Schmelzen sintert die Verbindung zusammen und schmilzt wenig scharf gegen 145° unter den Anzeichen beginnender Zersetzung. Beim Trocknen färbt sie sich leicht gelblich.

Die Stickstoffbestimmung ergab:
0,1057 g lieferten 0,01575 g N.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_4N_3$:	Gefunden:
N 15,38%	14,91%.

Die Acetylverbindung.



Zum Nachweis der Alkoholgruppe stellten wir die Acetylverbindung dar.

2 g der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ wurden mit 4 g geschmolzenem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eine halbe Stunde mit 100 ccm Wasser gekocht. Nach dem Einengen und Erkalten krystallisierte die Acetylverbindung aus. Aus Wasser umkrystallisiert bildete sie kleine glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°. Ammoniakalische Silberlösung wird stark reduziert.

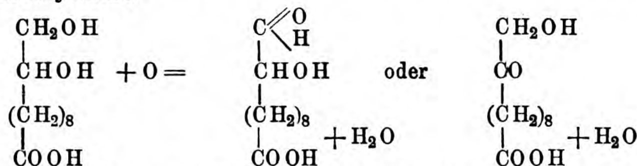
0,0734 g lieferten 0,1624 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_5$:	Gefunden:
C 60,46%	60,34%
H 8,53 „	8,30 „

Beweis für den Ketoncharakter der Säure.

Wie im obigen bereits dargethan wurde, ist die Säure $C_{11}H_{20}O_4$

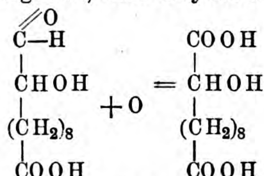
das nächst höhere Oxydationsprodukt der intermediär entstehenden Dioxyundecylsäure.



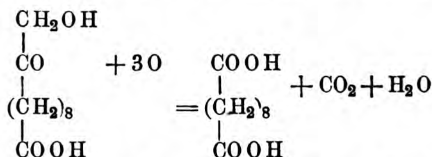
Es liegt also entweder eine Aldehyd- oder eine Ketonsäure vor. Gegen den Aldehydcharakter spricht die Beobachtung, dass eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung durch die fragliche Säure nicht gerötet wird. Zur Entscheidung der Frage wurde das Verhalten der Säure gegen schwache Oxydationsmittel und gegen Cyanwasserstoff studiert.

Verhalten der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ gegen schwache Oxydationsmittel.

Liegt in der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ eine Aldehydsäure vor, so muss dieselbe mit schwachen Oxydationsmitteln unter Umwandlung der Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe eine zweibasische Oxysäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt, eine Oxyundekandisäure, liefern.



Eine Ketonsäure hingegen müsste durch Oxydationsmittel unter Abspaltung der endständigen Kohlenstoffgruppe in Sebacinsäure übergehen:



Eine Reihe diesbezüglicher, im Nachstenden mitgeteilter Versuche beweist den Ketoncharakter der Säure.

Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Die Säure wurde in überschüssiger Sodalösung mit dem doppelten Gewicht roten Quecksilberoxyds mehrere Stunden anhaltend geschüttelt, wobei das Quecksilberoxyd teils zu Oxydul, teils zu metallischem Quecksilber reduziert wurde, während ein Teil in Lösung ging. Nach dem Ansäuern der filtrierten Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein Niederschlag ab, der beim Ausschütteln mit Aether zum grössten Teil in diesen überging.

Der Verdampfungsrückstand des Aethers schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 130° und war Sebacinsäure.

0,0804 g lieferten 0,1769 g CO_2 und 0,C639 g H_2O.

Berechnet auf $C_{10}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 59,41 %	60,00
H 8,91 „	8,83 „

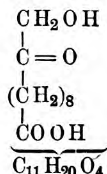
Oxydation der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ mit Bromwasser.

1. Versuch. 2,2 g Säure wurden in 500 g heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumhydroxyd genau neutralisiert und nach dem Erkalten mit 1,60 g Brom, gelöst in 200 g Wasser, versetzt. Nach 1½ stündiger Einwirkung wurde das nicht in Reaktion getretene Brom durch Kalilauge entfärbt, die alkalische Flüssigkeit auf ca. 60 ccm eingedampft, nach dem Erkalten angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Aethers schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 131—132° und war demnach Sebacinsänre.

2. Versuch. Eine Lösung von 1 g Säure in 300 g Wasser wurde mit 100 ccm 0,8 %igem Bromwasser versetzt, nach 24 stündigem Stehen überschüssiges Brom durch Natriumthiosulfatlösung beseitigt, mit Soda schwach alkalisch gemacht und eingeengt. Die eingeengte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Das durch Verdampfen des Aethers isolierte Oxydationsprodukt erwies sich wiederum als Sebacinsäure.

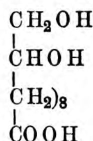
Auch die Oxydation der Säure mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetatlösung lieferte wiederum Sebacinsäure.

Aus vorstehenden Oxydationsversuchen geht zur Genüge hervor, dass die Säure $C_{11}H_{20}O_4$, selbst unter den mildesten Oxydationsbedingungen, stets in Sebacinsäure übergeführt wird. Jene besitzt daher Ketoncharakter



und ist als i-k-Keto-oxy-Undecylsäure anzusprechen.

Es könnte auffallend erscheinen, dass bei der Oxydation einer Säure von der Konstitution:



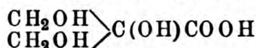
nicht zunächst die endständige, also primäre, Alkoholgruppe angegriffen und demgemäss eine Aldehydsäure gebildet wird, sondern dass die sekundäre Alkoholgruppe in eine Ketongruppe übergeht, während die primäre Alkoholgruppe intakt bleibt.

Wir besitzen für ein derartiges Verhalten aber Analogien.

So haben Emil Fischer und Julius Tafel[1]) gezeigt, dass bei der Oxydation des Glyzerins (durch Zersetzung des Bleiglyzerats durch Brom) neben Glyzerinaldehyd auch Dioxyaceton gebildet wird. Und zwar ist, wie genannte Autoren mitteilen, das letztere bei weitem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 2634 u. XXII, 106.

das Hauptprodukt der Reaktion. Der Beweis hierfür gründete sich darauf, dass durch Blausäureanlagerung und nachfolgende Verseifung im wesentlichen die bis dahin noch unbekannte Trioxyisobuttersäure

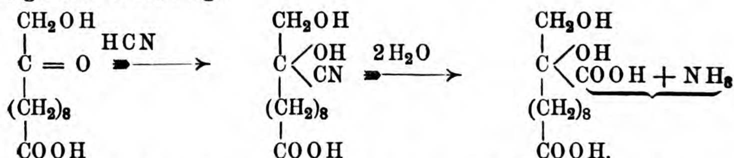


entsteht. Des weiteren hatte F. W. Dafert[1]) gefunden, dass bei der Oxydation des Mannits $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ eine Zuckerart, die Mannitose, erhalten wird, welche Dafert für identisch mit der Lävulose $CH_2OH(CHOH)_3CO \cdot CH_2OH$ hielt. Emil Fischer[2]) konnte dann diese Wahrnehmung Daferts bestätigen. Es scheint daher eine Gesetzmässigkeit derart zu bestehen, dass bei der Oxydation von Verbindungen, in welchen primäre neben sekundären Alkoholgruppen vorhanden sind, letztere zunächst angegriffen werden. Und zwar scheint die der primären benachbarte sekundäre Alkoholgruppe der Oxydationswirkung am leichtesten zu unterliegen.

In dem vorliegenden Fall wurde zur weiteren Erhärtung des Vorhandenseins einer Ketonsäure die Blausäureanlagerung an diese studiert.

Verhalten der i-k-Keto-oxy-Undecylsäure gegen Cyanwasserstoff.

Man konnte erwarten, dass durch die Einwirkung von Cyanwasserstoff und nachfolgendes Verseifen des erhaltenen Nitrils eine Säure der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_6$ gebildet würde, im Sinne folgender Gleichung:



Diese Erwartung wurde allerdings nicht bestätigt, wie folgender Versuch zeigt:

2 g der Säure wurden mit 2 g 98 prozentigem Cyankalium (welches von cyansaurem Salz frei war) innig gemischt und in ein Kölbchen gebracht, in dessen einfach durchbohrten Stopfen ein Tropfrichter eingefügt war. Unter Eiskühlung wurden allmählich 4 ccm konzentrierter Salzsäure zufliessen gelassen und das Gemisch nach zweistündigem Stehen ½ Stunde lang mit 60 ccm Wasser im Dampfbade erwärmt. Die filtrierte Flüssigkeit schied nach dem Erkalten Flocken ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 131—132° schmolzen und sich als Sebacinsäure erwiesen.

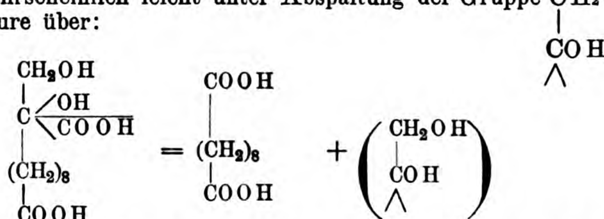
0,0944 g lieferten 0,2042 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	59,41 %	59,00 %
H	8,91 „	8,84 „

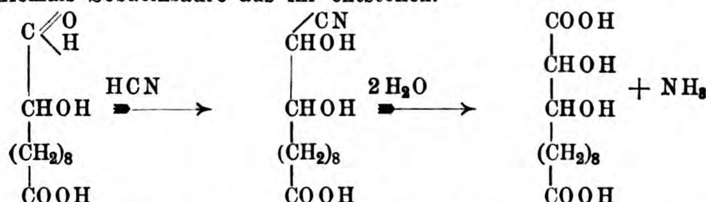
Die erwartete Säure $C_{12}H_{22}O_6$ ist jedenfalls sehr unbeständig

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 227.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 831.

und geht wahrscheinlich leicht unter Abspaltung der Gruppe CH_2OH in Sebacinsäure über:



Wäre aber die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ eine Aldehydsäure, so könnte, wie folgende Formulierung zeigt, unter den gegebenen Bedingungen niemals Sebacinsäure aus ihr entstehen.



Es würde, aus der Konstitution zu schliessen, jedenfalls keine Abspaltung eintreten, sondern eine als Dioxyduodekandisäure anzusprechende Verbindung gebildet werden.

Zusammenfassung der bei den Oxydationsversuchen mit Undecylensäure gewonnenen Resultate.

1. Bei der Oxydation der Undecylensäure mit rauchender Salpetersäure, sei es bei niederer Temperatur, sei es in der Wärme, entsteht Sebacinsäure.

2. a) Bei der Oxydation der Undecylensäure mit Kaliumpermanganat entsteht unter allen Bedingungen Sebacinsäure, je nach den Umständen als Haupt- oder als Nebenprodukt.

b) Bei gewöhnlicher Temperatur und überschüssigem Kaliumpermanganat bildet sich neben viel Sebacinsäure wenig Dioxyundecylsäure.

c) Unter Eiskühlung und Anwendung unzureichender Permanganatmengen entsteht neben viel i-k-Keto-oxy-Undecylsäure wenig Sebacinsäure und vielleicht auch Dioxyundecylsäure in Spuren.

Die i-k-Keto-oxy-Undecylsäure ist bisher noch nicht beschrieben. Sie krystallisiert aus heissen, wässerigen Lösungen in mikroskopischen Blättchen oder Nädelchen, aus kalten wässerigen Lösungen bei längerem Stehen in kugligen Krystallaggregaten, aus langsam verdunstendem Aether in Aggregaten von kleinen Nädelchen.

Aus Wasser umkrystallisiert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, schmilzt sie bei 88°, verliert jedoch bei 100° noch Wasser, hat dann erst die Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O_4$ und schmilzt in dem grossen Intervall von 90° bis 102—103°. Sie ist in Wasser schwer, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Das Kaliumsalz ist alkohol-unlöslich. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung sehr stark. Bei der Oxydation liefert sie stets Sebacinsäure.

Verzeichnis

über Band 238 des Archivs der Pharmazie (Jahrgang 1900).

I. Autorenverzeichnis.

A.

B.

D.

E.

F.

G.

S.

T.

V.

W.

Z.

II. Sachverzeichnis.

A.

B.

C.

S.

T.





